

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Epoxidación de ésteres grasos insaturados

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Jacinto Monge Gutiérrez

DIRECTOR:

Enrique Costa Novella

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



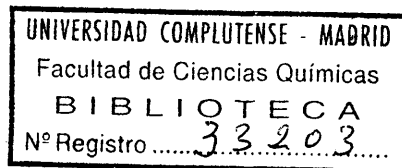
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



616833983

63535723X

EPOXIDACION DE ESTERES GRASOS INSATURADOS



MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

JOSE JACINTO MONGE GUTIERREZ

MADRID, 1976

RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Prof. Dr. D. Enrique Costa Novella, del Prof. Adjunto Dr. D. Pedro Martínez de la Cuesta, y la colaboración de la Dra. Dña. Eloisa Rus Martínez, de los que siempre recibí el estímulo, la ayuda y los consejos que hicieron posible mi labor, y a quienes expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

También quiero expresar mi gratitud a mis compañeros del Departamento por sus oportunas orientaciones; al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, al que debo mi formación científica y técnica, y al Ministerio de Educación y Ciencia por la ayuda económica prestada y la beca concedida para el desarrollo de este trabajo.

	<u>Página</u>
I.-RESUMEN	10
II.-INTRODUCCION.....	13
II.1.-Generalidades	13
II.2.-Esteres grasos epoxidados	16
II.2.1.-Fabricación	16
II.2.2.-Aplicaciones de los ésteres grasos epoxidados	18
II.3.-Hidroperóxidos	20
II.3.1.-Síntesis de los hidroperóxidos	21
II.3.2.-Reacciones de los hidroperóxidos ..	22
II.4.-Objeto y alcance de la presente investi- gación	23
III.-APARATOS	26
III.1.-Reactor (R-1)	26
III.1.1.-Sistema de reacción	26
III.1.2.-Sistema de calefacción	28
III.1.3.-Sistema de flujo de oxígeno,su regulación y medida.....	28
III.2.-Reactores (R-2) y (R-3)	29
IV.-MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	31
IV.1.-Productos usados	31
IV.1.1.-Productos comerciales	31
IV.1.2.-Productos sintetizados en nuestro laboratorio	31
IV.2.-Procedimiento operativo	31
IV.2.1.-Oxidación de isopropil-benceno en fase líquida	32

IV.2.2.-Epoxidación del trioleato de glicero con hidroperóxido de isopropilbenceno	32
V.-RESULTADOS	34
V.1.-Método de optimación Simplex	34
V.2.-Método de Box-Wilson	40
V.2.1.-Diseño experimental alrededor del punto inicial	40
V.2.2.-Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada	52
V.2.3.-Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo ...	65
V.2.4.-Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima	70
V.2.5.-Ajuste de la superficie de respuesta en esta subregión óptima	83
VI.-DISCUSION DE LOS RESULTADOS	84
VI.1.-Optimación del proceso	84
VI.1.1.-Aplicación del método de optimación Simplex	85
VI.1.2.-Aplicación del método de optimación Box-Wilson	100
VI.1.3.-Influencia de las distintas variables	114
VI.2.-Mecanismo de reacción	120
VI.2.1.-Velocidad de reacción	123
VI.2.2.-Generalización para una relación n entre las concentraciones de olefina e hidroperóxido	127
VI.2.3.-Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético	128

VII.-CONCLUSIONES	143
VIII.-RECOMENDACIONES	146
IX.-APENDICE	147
IX.1.-Aparatos, detalles y accesorios	147
IX.1.1.-Calibrado de los diafragmas medi- dores	147
IX.1.2.-Manómetros	150
IX.1.3.-Válvulas	152
IX.1.4.-Aparato utilizado en el análisis del hidroperóxido	152
IX.1.5.-Aparato utilizado en el análisis del epóxido	154
IX.1.6.-Termostato del sistema de reac- ción	155
IX.2.-Métodos de análisis	155
IX.2.1.-Determinación del grupo epoxi ...	155
IX.2.2.-Determinación del hidroperóxido .	162
IX.3.-Optimación	164
IX.3.1.-Introducción	164
IX.3.2.-Elección del objetivo	170
IX.3.3.-Elección del sistema	171
IX.3.4.-Elección del modelo	171
IX.3.5.-Técnicas de optimación	172
IX.3.6.-Dósimas F de significación	208
IX.3.7.-Errores típicos de los coeficien- tes de regresión	210
IX.4.-Generalización para una relación n entre las concentraciones de olefina e hidrope- róxido	212
IX.5.-Análisis de regresión no lineal	214
X.-BIBLIOGRAFIA	216

I.- RESUMEN

La investigación motivo de esta tesis doctoral forma parte del programa que se viene desarrollando en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense sobre la epoxidación de olefinas en fase líquida.

En esta memoria se informa sobre los resultados alcanzados al investigar la epoxidación de esteres grasos insaturados mediante hidroperóxidos de hidrocarburos aril-alifáticos.

Entre todos los grupos funcionales, el grupo epoxi ocupa un lugar privilegiado por su gran reactividad. La facilidad de reacción de los epóxidos con sustancias químicas con hidrógeno activo, como los alcoholes, fenóles, aminas, ácidos, etc., conduce a una amplia gama de productos de innumerables aplicaciones prácticas. Así, las principales aplicaciones de los esteres grasos epoxidados se dan en el campo de los plastificantes, estabilizadores de plásticos y lacas de nitrocelulosa.

En 1963, el volumen de epóxidos producidos en los Estados Unidos aumentó hasta 60 millones de toneladas. Entre estos materiales figuraban, con un porcentaje muy elevado, los plastificantes y estabilizadores de plásticos. En España, el consumo de productos epoxi aumenta de año en año y en la actualidad está en proyecto la construcción de diversas plantas relacionadas con dichos productos.

Hasta ahora, la epoxidación se ha llevado a cabo industrialmente mediante agentes activos, como los perácidos o el agua oxigenada. Sin embargo, dados los inconvenientes que estos agentes presentan, como son su costosa elaboración y el difícil mercado de los subproductos criginados, en la actualidad la tendencia es al empleo de otros agentes epoxidantes, como los hidroperóxidos. Frente a los primeros, los hidroperóxidos ofrecen las siguientes ventajas:

- Su síntesis, por oxidación del correspondiente hidrocarburo aril-alifático con oxígeno molecular, es sencilla, económica y sin riesgos.

- Los subproductos de la epoxidación, los correspondientes alcoholes derivados de los hidroperóxidos, son de importancia industrial, por si, o por sus productos derivados.

Por todo ello, se consideró de interés el estudio de la epoxidación de ésteres grasos insaturados mediante hidroperóxidos de isopropil-benceno y catalizador de molibdeno.

El programa de investigación constó fundamentalmente de dos etapas:

- Optimación del proceso de epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno.

- Estudio cinético del proceso.

Por la experiencia de anteriores trabajos de epoxidación de nuestros laboratorios, el catalizador empleado fué el acetil-acetonato de molibdeno, usándose como estabilizador del hidroperóxido, el estearato sódico.

Se trabajó con tres reactores, tipos tanques agitados, perfectamente termostatizados, tanto para la formación del hidroperóxido, como para la epoxidación de los ésteres grasos insaturados.

Puestos a punto los métodos analíticos para la determinación cuantitativa de los epóxidos e hidroperóxidos, se realizaron los experimentos correspondientes.

Los rendimientos máximos alcanzados en la epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno, fueron del 225,4% respecto a la olefina (75,1% respecto al doble enlace) y correspondían a los valores óptimos obtenidos para las tres variables estudiadas mediante el método BOX-WILSON

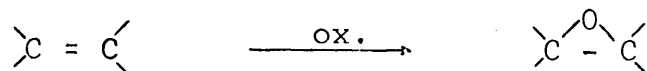
de optimación: a) temperatura: 109°C; b) razón molar catalizador/hidroperóxido: $1,87 \times 10^{-3}$; y c) razón molar olefina/hidroperóxido: 0,2127.

Basándose en los datos experimentales, se estableció el mecanismo de reacción global, consistente en una secuencia de tres etapas ó reacciones elementales, y basándose a su vez en dicho mecanismo una ecuación de velocidad, para la epoxidación del trioleato de glicerilo, con hidroperóxido de isopropil-benceno en fase líquida. Dicha ecuación, puede integrarse obteniéndose una relación general que expresa el tiempo de reacción, en función de la concentración de epóxido alcanzada, para cualesquiera concentraciones iniciales de olefina, hidroperóxido y catalizador. Para el caso de que exista una relación n entre las concentraciones de olefina e hidroperóxido, la relación general se redujo a otra con dos parámetros, que evaluados a partir de los datos experimentales, permitieron comprobar la precisión del mecanismo establecido.

II.- INTRODUCCION

II.1.- Generalidades

La epoxidación puede definirse, como la conversión de un grupo olefínico, en eter cíclico de tres miembros, por agentes con oxígeno activo.



Los productos de la epoxidación son los 1,2, epóxidos o compuestos derivados del oxirano.

Los epóxidos de los esteres grasos insaturados y sus derivados son de gran valor comercial, por una parte debido a su extraordinaria reactividad, característica del grupo epoxi (1), y por otra a su cada vez mayor utilización en el campo de los plastificantes y estabilizadores de plásticos.

Entre las reacciones más notables en que participan podemos citar las reacciones de adición de compuestos con hidrógeno activo, como por ejemplo, agua, alcoholes, ácidos halogenados, ácido cianhídrico, amoniaco, etc., para dar compuestos tan interesantes como son los glicoles, hidroxietéres, clorhidrinas, hidroxinitrilos, hidroxiaminas, etc., respectivamente.

Por otra parte, los esteres grasos insaturados y sus derivados son compuestos baratos y abundantes, que se caracterizan por tener presiones de vapor relativamente bajas y solubilidades en agua muy limitadas. Estas propiedades son muy convenientes para las sustancias que se utilizan como plastificantes. Sin embargo, la escasa compatibilidad de estos compuestos con las resinas sintéticas en general y con las de cloruro de polivinilo en particular, han limitado su utilización en el campo de los plastificantes (2). Esta compatibilidad puede conseguirse por la introducción del grupo epoxi en la molécula del ester graso insaturado (3). De esta forma se tiene una nueva serie de sustancias plastificantes, los ésteres grasos epoxidados, de características óptimas para impar-

tir propiedades de permanencia, flexibilidad, resistencia y fluidez a las resinas sintéticas, de otro modo frágiles e inelásticas.

Entre los artículos comerciales que contienen plastificantes de este tipo, están los recubrimientos vinílicos de alambres, muebles y tapicería de automóvil, equipos para la lluvia, juguetes, cubiertas de suelos y láminas para aislamiento.

Así mismo, su capacidad para ceder electrones a átomos de hidrógeno en el enlace de hidrógeno, se aprovecha para su aplicación en el campo de los estabilizadores de las resinas de cloruro de polivinilo. Los sistemas de estabilización para este tipo de polímeros están basados en la adición de una sustancia que se cree actúa eliminando el ácido clorhídrico liberado en la degradación de los mismos. Greenspan y Gall (3) y Terry y Wheeler (4) han publicado algunos datos sobre la eficacia de diversos ésteres grasos epoxidados como agentes plastificantes y estabilizadores de plásticos. Por último, en trabajos relativamente recientes, efectuados en los laboratorios Du Pont, se ha comprobado que la incorporación de ésteres grasos epoxidados a las lacas de nitrocelulosa, contribuyen a eliminar deficiencias importantes en estos materiales (5), (6). Las lacas de nitrocelulosas modificadas con estas sustancias tienen una estabilidad química muy superior a las modificadas por los métodos corrientes.

En 1963, el volumen de epóxidos producidos en los Estados Unidos aumentó hasta 60 millones de toneladas (7). Entre estos materiales figuraban plastificantes, estabilizadores (8), insecticidas epoxi (9), y ciertos intermedios epoxi que luego se convirtieron en productos medicinales (10) y cosméticos (11).

En España el consumo de productos epoxi aumenta rápidamente. Actualmente se proyectan diversas plantas para su producción. Como por ejemplo, una planta de plastificantes con capacidad de 8.800 Tm/año, en Tarragona.

La fabricación de los epóxidos, normalmente se lleva a cabo utilizando como agente de epoxidación, el agua oxigenada u otros productos, como los perácidos.

El peróxido de hidrógeno ha sido hasta ahora el principal agente de epoxidación en escala industrial. Como es un oxidante suave, ordinariamente ha de ser transformado en una forma más activa para su uso eficaz, en reacciones orgánicas. Entre los sistemas cómodos empleados para la epoxidación de dobles enlaces se cuentan los perácidos orgánicos (12), el peróxido de hidrógeno activado por un metal y el peróxido de hidrógeno alcalino. Los sistemas de perácidos implican el uso de peróxido de hidrógeno y pueden clasificarse como: a) ácido peracético preformado; b) ácido peracético formado "*in situ*"; y c) ácido perfórmico formado "*in situ*".

La primera epoxidación con perácidos orgánicos fué realizada por Prileschajew (13), en el Instituto Politécnico de Varsovia, en 1909, usando ácido perbenzóico para convertir ciertas olefinas, como el diisobutileno en el epóxido correspondiente. Prileschajew usó ácido perbenzóico en disolventes inertes para la epoxidación. Con este reactivo preparó óxido de octileno, óxido de decileno, óxido de alcohol alílico, óxido de limoneno, dióxido de limoneno y óxido de pineno con buenos rendimientos.

También demostró Prileschajew que casi todas las olefinas podían ser epoxidadas con ácido perbenzóico, excepto los compuestos carbonílicos α - β insaturados y las olefinas conjugadas.

En los veinte años transcurridos entre el descubrimiento de Prileschajew y su utilización industrial, la reacción de epoxidación se usó en el laboratorio como un método de preparación o como un medio analítico para la determinación de la insaturación etilénica aislada. Probablemente el trabajo que más contribuyó a enfocar la atención sobre las posibilidades comerciales de la reacción de epoxidación, ha sido la investigación del Dr. Daniel Swern y sus colaboradores (14), del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, durante 1944-48. A continuación de los

trabajos de Swern, la ROHM y HAAS Co., Filadelfia, Pensilvania, ideó e instaló el primer proceso industrial para la producción de plastificantes-estabilizadores epoxi del aceite de soja (15).

En 1958, la Unión Carbide Chemical Co., anunció planes para construir una planta en Institute West, Virginia, para fabricar epóxidos mediante ácido peracético preparado por autoxidación de acetaldehído. Este anuncio señaló la introducción de un agente de epoxidación de importancia industrial no derivado del peróxido de hidrógeno. En la actualidad, la mayor parte del óxido de propileno se elabora a partir del propileno por el procedimiento de la clorhidrina. Este procedimiento exige que se use una corriente de cloro como materia prima esencial, lo que encarece mucho el costo.

El volumen de plastificantes consumidos anualmente es de 25 a 30 millones de kilogramos (16). Probablemente, los productos de aceite de soja epoxidados suponen una buena parte de esta cantidad, pero el consumo de ésteres grasos epoxidados aumenta actualmente a buen ritmo

II.2.- Ésteres grasos epoxidados

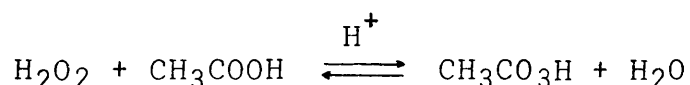
II.2.1.- Fabricación

Como se acaba de indicar, el peróxido de hidrógeno ha sido el compuesto principalmente usado en operaciones industriales de epoxidación, normalmente transformado en una forma más activa: los perácidos orgánicos (12), el peróxido de hidrógeno alcalino (17), y el peróxido de hidrógeno activado por metales (18). Hasta la fecha, los procesos industriales para la producción de ésteres grasos epoxidados se han basado en métodos "*in situ*". A continuación se pasa revista a los procesos de fabricación más importantes.

i) Procesos con ácido peracético formado "in situ", utilizando el ácido sulfúrico como catalizador

Siempre que es posible, se usa en la epoxidación, peróxido de hidrógeno, para la formación "in situ" de ácido peracético. Se carga peróxido de hidrógeno en el reactor que contiene la sustancia epoxidable, el catalizador y un mínimo de ácido acético glacial.

Entre el peróxido de hidrógeno y el ácido acético se desarrolla la siguiente reacción:



Sin embargo, la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido acético alcanza el equilibrio con gran lentitud y por ello se utilizan catalizadores, como ácidos fuertes, ácido sulfúrico en este caso, en cantidad de 1-2%.

Este tipo de procesos han sido desarrollados por la Archer-Daniels-Midland Company (19) y la Food Machinery and Chemical Corporation (Becco Chemical Division) (20). Ambos procesos son sustancialmente semejantes, diferenciándose en el procedimiento a seguir para evitar en lo posible la apertura del anillo epoxi por el ácido sulfúrico. Sin embargo esto no se consigue totalmente, sobre todo en el caso de ciertos epóxidos especialmente sensibles al ácido sulfúrico, originándose los subsiguientes productos indeseables.

ii) Proceso de la resina repetida

Los primeros ensayos que condujeron al desarrollo del proceso de la resina repetida para la epoxidación de ésteres grasos, fueron dirigidos por el Dr. A.A. D'Addieco (1953) en los laboratorios Du Pont, Niagara Falls, N. Y. (21). De los procesos actualmente disponibles para la epoxidación de ésteres grasos insaturados, el de la resina repetida, es probablemente el que el

mina de forma más efectiva la insaturación y el que produce los mayores rendimientos en epóxido. El proceso se llama así, porque utiliza reiteradamente como catalizador en la reacción del peróxido de hidrógeno con el ácido acético en epoxidaciones sucesivas, una cantidad relativamente grande de resina de poli (ácido estireno-sulfónico).

Aunque la técnica da buenos resultados, el método presenta una dificultad: la degradación del catalizador. Los factores que contribuyen a la degradación del catalizador son: a) la presencia de metales pesados que inducen el ataque rápido del peróxido de hidrógeno a la resina; b) la lenta degradación del enlace transversal de la resina por el perácido; y c) la disgregación física de los lechos de catalizador por efectos mecánicos.

iii) Proceso de la resina mínima

Cuando no se requieren productos epoxi con elevada concentración en oxígeno-oxirano, se suele utilizar este tipo de procesos en los que se utiliza una cantidad de catalizador mucho menor que en los procesos de resina repetida (22). Como la cantidad de catalizador es mucho menor, han de regularse muy bien las variables que influyen en la reacción, teniendo en cuenta la pérdida de superficie del catalizador. Esto se consigue parcialmente aumentando la temperatura de reacción y el tiempo. A pesar de ello, el proceso de la resina mínima es de 12-15% menos eficaz en producción de epóxido que el de la resina repetida, equivaliendo en este aspecto al proceso que utiliza como catalizador el ácido sulfúrico.

II.2.2.- Aplicaciones de los ésteres grasos epoxidados

Los ésteres grasos epoxidados deben su importancia a su alta reactividad por la apertura del grupo epoxi. Son muchas las aplicaciones de estos compuestos, pero vamos a referirnos

unicamente a las dos más importantes, es decir, a su utilización en el campo de los plastificantes y de los estabilizadores de plásticos.

i) Utilización en el campo de los plastificantes

Es enorme el número de datos bibliográficos (4), (15) sobre el valor potencial de los ésteres grasos epoxidados como plastificantes vinílicos. Terry y Wheeler (4) describen en 1951, composiciones de resinas de cloruro de polivinilo conteniendo ésteres grasos epoxidados.

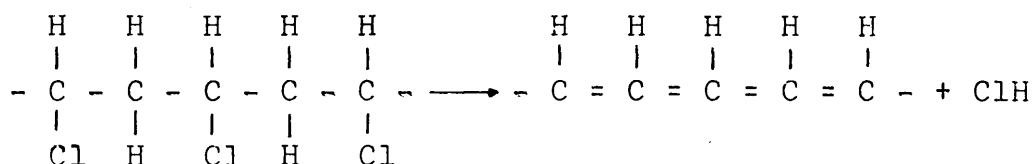
Los plastificantes son generalmente compuestos polares, los cuales al incorporarse a resinas vinílicas modifican los enlaces secundarios que unen las cadenas del polímero suministrándoles una mayor libertad de movimiento que se traduce en una mayor elasticidad y flexibilidad. Químicamente, los plastificantes pueden clasificarse como disolventes no volátiles. La compatibilidad y permanencia son las propiedades a considerar en la elección de un plastificante.

La compatibilidad puede considerarse como una medida del poder de disolución. La introducción del grupo epoxi incrementa en gran medida la compatibilidad de los ésteres grasos insaturados con las resinas de cloruro de polivinilo. La estructura que contiene el grupo polar epoxi puede considerarse como un éter interno y por tanto responsable del incremento de capacidad de disolución de los ésteres grasos epoxidados por las resinas.

Además los ésteres grasos epoxidados muestran buena compatibilidad con las resinas sintéticas en general y en particular con la nitrocelulosa, la etilcelulosa, el poliestireno, el metacrilato de metilo y el cloruro de polivinilo.

ii) Utilización en el campo de los estabilizadores de plásticos

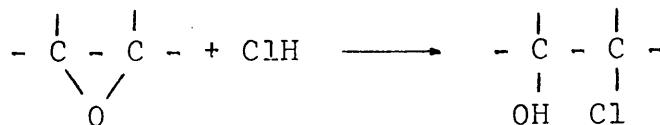
La excelente acción estabilizadora de los ésteres grasos epoxidados se atribuye a la presencia del grupo epóxido en su cadena. Modernas teorías sostienen que la degradación de la resina de cloruro de polivinilo bajo la acción del calor o la luz es debida a una serie de complejas reacciones que proceden inicialmente a través de una pérdida de cloruro de hidrógeno y que conducen a una estructura poliénica:



La aparición progresiva de dobles enlaces carbono-carbono, va acompañada por la aparición de color. Además estos dobles enlaces del polímero degradado son potencialmente las zonas de posteriores ataques de oxidación que conducirán a grupos carbonilos.

La degradación inicial parece ser debida a una separación fortuita de ácido clorhídrico a partir del polímero; el ácido liberado actúa como catalizador en la posterior y progresiva ruptura del polímero.

Los grupos epoxi de los ésteres grasos epoxidados son excelentes destructores del ácido clorhídrico, debido a la siguiente reacción:



II.3.- Hidroperóxidos

Los hidroperóxidos constituyen un tipo de peróxidos de

fórmula empírica ROOH . Los peróxidos se caracterizan por la posición del grupo $\text{O}_2^=$ y pueden considerarse derivados del agua oxigenada por sustitución de uno de sus dos átomos de hidrógeno por radicales orgánicos.

II.3.1.- Síntesis de los hidroperóxidos

Se pueden obtener por los siguientes métodos:

i) Autoxidación de hidrocarburos

Se entiende por autoxidación, la reacción espontánea entre el oxígeno puro (o atmosférico) y los compuestos orgánicos. Se desarrolla en condiciones suaves, pero la luz, el calor, la concentración de oxígeno y la presencia de catalizadores e inhibidores parece afectar la reacción de distinto modo.

La autoxidación puede interpretarse como una cadena de reacciones en donde los productos intermedios son radicales libres (23).

ii) Oxidación de compuestos órgano-metálicos

Los compuestos órgano-metálicos se oxidan a hidroperóxido. Walling y Buckler (24) prepararon con éxito hidroperóxidos por oxidación de compuestos de Grignard a -70°C , en disoluciones etéreas. También se han utilizado los compuestos de alquil-cadmio, para obtener por oxidación hidroperóxidos (25,26).

iii) Alquilación del agua oxigenada

Los grupos electronegativos como sulfonatos o haluros, polarizan el átomo de carbono adyacente para permitir el

ataque por el peróxido de hidrógeno o el anión hidroperóxido. Así, mediante haluros de alquilo, se han obtenido por perhidrólisis el medio alcalino, hidroperóxidos primarios y secundarios. La perhidrólisis es rápida si el halógeno está activado por un sistema alílico o aril-alílico.

II.3.2.- Reacciones de los hidroperóxidos

i) Reacciones de epoxidación

Todos los dobles enlaces desactivados por funciones carbonílicas reaccionan demasiado lentamente, o no lo hacen con los peroxiácidos. Se han desarrollado epoxidaciones de cetonas α - β insaturadas con hidroperóxido en medio alcalino (27).

La Halcon International Inc., ha patentado diversos procedimientos para la epoxidación de olefinas de bajo peso molecular, utilizando como agentes epoxidantes los hidroperóxidos (28).

ii) Iniciadores de las reacciones de polimerización

Los hidroperóxidos se descomponen dando radicales libres capaces de iniciar la polimerización de monómeros no saturados. El hidroperóxido de isopropil-benceno es un importante iniciador de la polimerización (24).

iii) Oxidación de cetonas a ésteres

Los hidroperóxidos se utilizan como oxidantes en medio básico. En este caso, se rompe el enlace carbono-hidrógeno entre el carbono carbonílico y el carbono alifático, pero no entre el carbono carbonílico y el carbono aromático. Esta reacción es más selectiva que la de Baeyer-Villiger, pero los rendimientos son inferiores (29).

iv) Reacción con los reactivos de Grignard

La reacción de los hidroperóxidos con los reactivos de Grignard (30), ofrece una nueva vía para la obtención de alcoholes, fenoles y éteres.

II. 4.- Objeto y alcance de la presente investigación

Dada la importancia de los ésteres grasos insaturados, puesta de relieve en las líneas precedentes, y habida cuenta de las nuevas aplicaciones que continuamente encuentran estos compuestos, se ha considerado de interés el estudio de la epoxidación en fase líquida de ésteres grasos insaturados, con hidroperóxido de isopropil-benceno.

Las ventajas que sobre otros agentes de epoxidación presenta el hidroperóxido de isopropil-benceno, son las siguientes:

- Su procedimiento de obtención por oxidación con oxígeno molecular del isopropil-benceno, es simple, económico y sin riesgos.

- El subproducto de la epoxidación, el alcohol derivado de la reducción del hidroperóxido, es de gran importancia industrial, por sí o por sus productos derivados.

En nuestro caso, el alcohol correspondiente al hidroperóxido de isopropil-benceno empleado, conducía a los siguientes productos:

- a) Por deshidratación forma α -metil-estireno.

- b) Por hidrogenación puede regenerar el hidrocarburo de partida

Puestos de manifiesto en anteriores trabajos de nuestros laboratorios (31) los factores que influyen en la epoxidación de olefinas en fase líquida, que esencialmente son:

- naturaleza de la olefina
- naturaleza del hidroperóxido
- presencia de catalizadores
- presencia de estabilizadores
- temperatura
- volumen de reacción

y conocido el modo en que influyen en la misma, se planteó un programa de experimentos para el estudio de la influencia de las tres variables más importantes. Estas tres variables fueron:

- temperatura
- relación molar catalizador/hidroperóxido
- relación molar olefina/hidroperóxido

A tal fin, se planteó previamente un programa (de optimación de la reacción) con el fin de alcanzar los valores óptimos para las tres variables indicadas. Posteriormente se intentaba llegar al establecimiento del mecanismo de reacción, y de ser posible a la ecuación de velocidad, es decir, a la máxima información, con miras al diseño de los posibles reactores para el desarrollo del proceso en gran escala.

El programa planteado y desarrollado fué el siguiente:

Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de acetil-acetonato de molibdeno:

- 1) Aplicación del método "*Simplex*" de optimación.
- 2) Aplicación del método "*Box-Wilson*" de optimación, tomando como punto de partida el punto óptimo alcanzado por el anterior método.

3) Estudio cinético del proceso:

- Influencia de la temperatura:

Grupos de experimentos variando la temperatura, manteniendo constantes las restantes variables.

- Influencia de la concentración de catalizador:

Grupos de experimentos variando la concentración de catalizador, manteniendo constantes las restantes variables.

III.- APARATOS

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en los siguientes reactores:

Reactor (R-1).- Utilizado en la oxidación de hidrocarburos aril-alifáticos en fase líquida, para la obtención de los correspondientes hidroperóxidos.

Reactores (R-2) y (R-3).- Utilizados en la epoxidación con hidroperóxido de isopropil-benceno en fase líquida, para la obtención del epóxido de trioleato de glicerilo.

A continuación pasamos a la descripción de cada uno de ellos.

III.1.- Reactor (R-1)

Se encuentra esquematizado en la Figura III.1

Este reactor podemos considerar que consta de cuatro partes, según sus funciones:

- Sistema de reacción.
- Sistema de calefacción.
- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida.
- Sistema de agitación.

III.1.1.- Sistema de reacción

Constituido por un recipiente de vidrio, cilíndrico, de

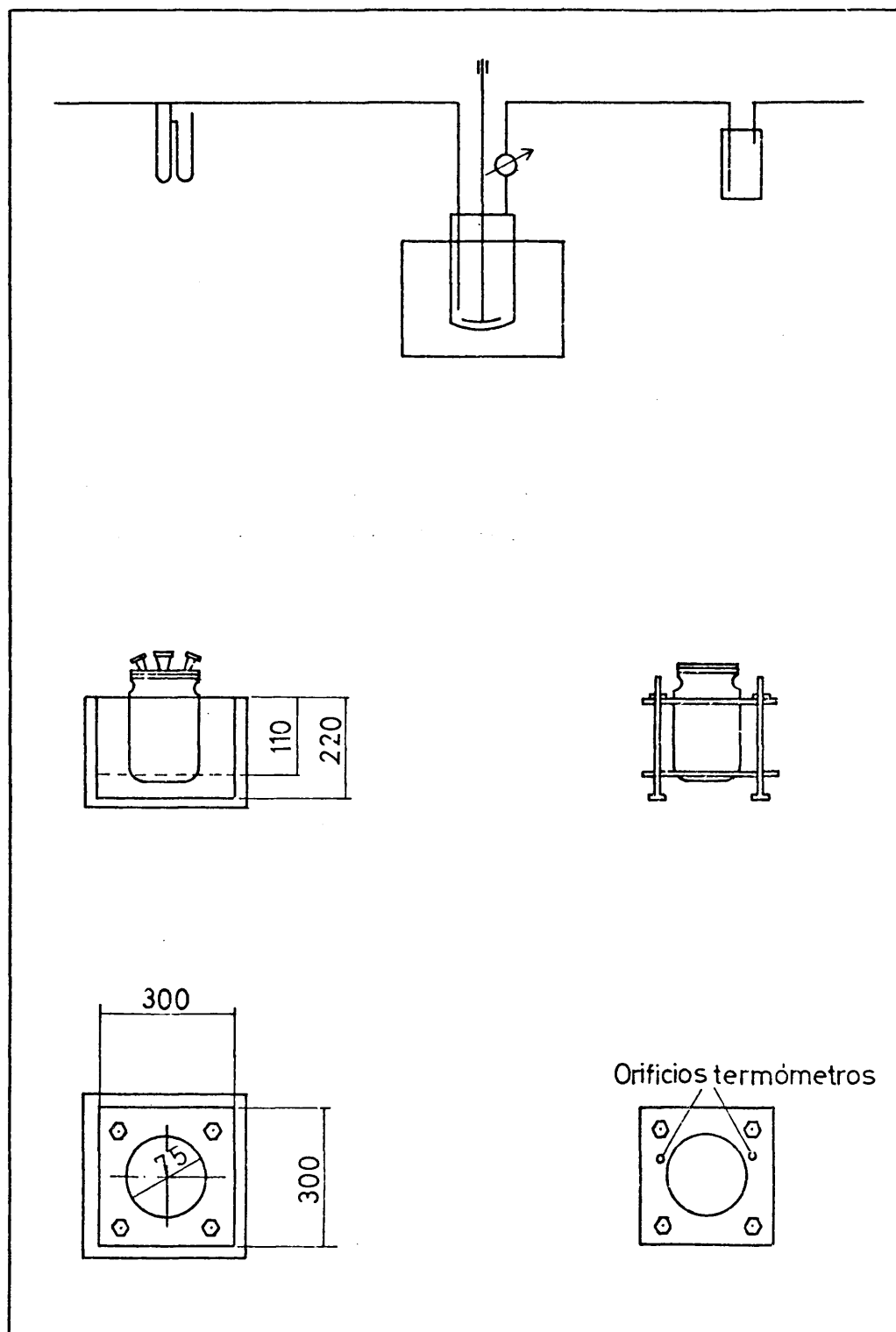


Fig.III.1.

dos litros de capacidad y de fondo redondo, con cubierta esmerilada, de la que emergen cinco bocas con las características y funciones siguientes:

Boca nº 1.- B-14/23, de cierre esmerilado, para entrada de oxígeno mediante burbujeador.

Boca nº 2.-B-14/23, de cierre esmerilado, para la colocación de termómetro de vástago largo.

Boca nº 3.-B-14/23, de cierre esmerilado, para toma de muestras mediante pipeta provista de pera de goma para la succión.

Boca nº 4.-B-29/32, esmerilada para la colocación de refrigerante de reflujo.

Boca nº 5.-B-29/32, para el sistema de agitación.

III.1.2.- Sistema de calefacción

Consiste en un baño termostático, constituido por un recipiente paralelepípedo de acero, aislado termicamente mediante cuerda de amianto, lleno de aceite de silicona (Rhodorsil 47/V/100), como fluido de calefacción. La temperatura se estabiliza y mantiene por medio de un termostato, tipo "multotherm", que lleva incorporadas tres resistencias eléctricas para la calefacción, un termómetro de contacto eléctrico y relais electrónico controlador de la temperatura así como una bomba rotatoria que produce la turbulencia necesaria para la calefacción uniforme.

III.1.3.- Sistema de flujo de oxígeno, su regulación y medida

Constituido por una bala de oxígeno, provista de mano

reductor, que proporciona el caudal necesario para efectuar la oxidación. La regulación de los caudales de oxígeno se realiza mediante una válvula de aguja, de paso muy fino, obtenido mediante accionamiento micrométrico del avance de la aguja.

La medida de los caudales se consigue con un medidor del tipo diafragma que provoca una pérdida de carga de la corriente gaseosa, que medimos en un manómetro diferencial de agua en conexión a otro manómetro de mercurio, con una rama abierta a la atmósfera, cuyo objeto es tener el valor absoluto de la presión post-diafragma del oxígeno que se utiliza en el proceso.

III.1.4.- Sistema de agitación

Constituido por un motor monofásico de características: 220 voltios; 50 Hz; 25 VA; cuyo motor acciona una varilla de vidrio terminado en áncora, con salientes para producir la mezcla perfecta del sistema de reacción.

III.2.- Reactores (R-2) y (R-3)

Son análogos al reactor (R-1) descrito, careciendo del sistema de flujo de oxígeno (apartado III.1.3). Ambos reactores van insertos en un único termostato de las características apuntadas en el apartado III.1.2 y esquematizado en la Figura III.2.

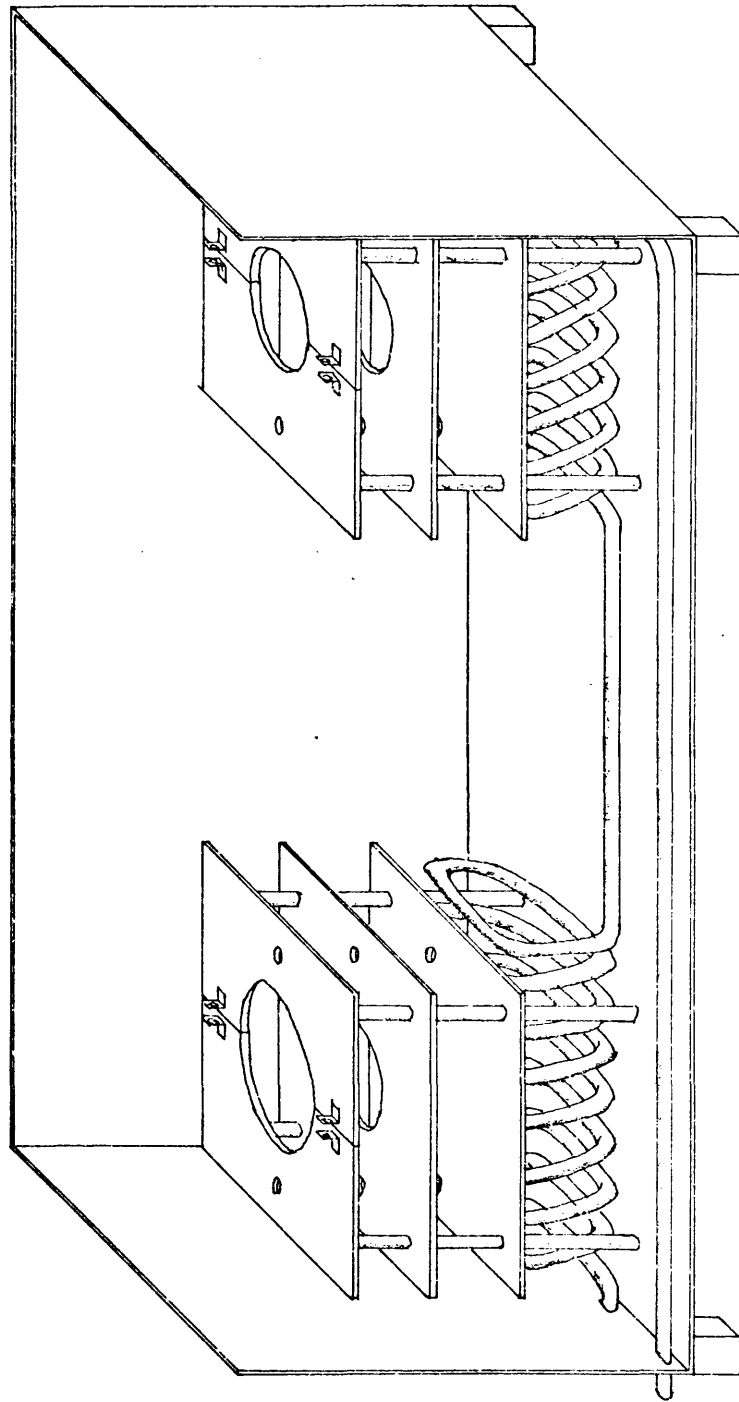


Fig 1112.

IV.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

IV.1.- Productos usados

Se utilizaron los siguientes productos:

IV.1.1.- Productos comerciales

- 1) Isorpopil-benceno (cumeno).

Purum, de riqueza mayor o igual a 99%. Intervalo de ebullición 150-151°C.

- 2) Acetil-acetonato de molibdeno (bis, pentano-dionato (2,4)-molibdeno (VI)-óxido): $C_{10}H_{14}MoO_6$. Para síntesis.

- 3) Estearato sódico.

$C_{17}H_{35}COONa$. Para síntesis.

- 4) Trioleato de glicerilo.

$(C_{17}H_{33}COOCH_2)_2CHOCOC_{17}H_{33}$. Grado técnico. Densidad 0,92 kg/lt.

- 5) Oxígeno.

Envasado en botella de acero de 150 atm. de presión inicial. Riqueza mayor o igual a 99%.

IV.1.2.- Productos sintetizados en nuestro laboratorio

- 1) Isopropil-benceno oxidado.

El hidropéroxido de isopropil-benceno utilizado en los experimentos de epoxidación del trioleato de glicerilo, se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado IV.2.1. de este capítulo. La concentración máxima de hidropéroxido fué de un 32%.

En todos los experimentos se utilizó el hidropéroxido de isopropil-benceno, sin aislarlo previamente, es decir, diluido en el mismo sustrato de reacción, constituido prácticamente por hidropéroxido e isopropil-benceno sin oxidar.

IV.2.- Procedimiento operativo

IV.2.1.- Oxidación del isopropil-benceno en fase líquida

El hidrocarburo a oxidar se vierte en el reactor situado en el baño termostático a la temperatura de 100°C. El oxígeno se hace burbujear en el medio de reacción, mezclado mediante agitador de paletas, a caudal constante, perfectamente graduable mediante una válvula de aguja de regulación precisa. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfectamente calorifugado con aislante de amianto, a parte de la cámara interior de aire, por doble pared.

El sistema se mantuvo en reacción hasta alcanzar la concentración de hidropéroxido requerida para la epoxidación (31).

IV.2.2.- Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidropéroxido de isopropil-benceno.

Determinadas previamente las cantidades de trioleato de glicerilo, hidropéroxido (en hidrocarburo oxidado), estearato sódico y catalizador a reaccionar, se mezclan perfectamente y se

vierten en el reactor situado en el baño termostático a la temperatura deseada. Para evitar las pérdidas de calor, el sistema termostático está perfectamente calorifugado.

A intervalos de tiempos fijos, mediante una pipeta con goma de succión, se sacan las muestras, de volumen no superior a los cuatro mililitros, los cuales se enfrían inmediatamente con una mezcla de hielo y agua para evitar la posible continuación de la reacción.

En cada muestra extraída del medio de reacción se analizaron cuantitativamente el hidroperóxido sin reaccionar y el epóxido formado por procedimientos que se detallan en el apéndice.

V.- RESULTADOS

Se ha estudiado el proceso de epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno, en presencia de acetil-acetonato de molibdeno como catalizador.

Con miras a establecer las condiciones óptimas de su desarrollo, se han seguido dos técnicas de optimación: la secuencial "Simplex" y la de "Box-Wilson"; planteando la segunda a partir de los resultados de la primera.

En el apéndice se describen con detalle las técnicas indicadas, con las que se pretendió optimar las variables:

- Temperatura
- Razón molar ester/hidroperóxido
- Razón molar catalizador/hidroperóxido

Los parámetros del sistema fueron:

- Concentración de estearato sódico: $0,20 \cdot 10^{-2} M$.
- Volumen de reacción: 500 cm^3 .
- Velocidad de agitación: 2.000-2.200 r.p.m.

V.1.- Método de optimación "Simplex"

i) Punto base y factores de escala

Como punto base se seleccionó el simbolizado por P_0 , caracterizado por las coordenadas:

Temperatura: 80°C

Razón molar ester/hidroperóxido: 1

Razón molar catalizador/hidroperóxido: $2 \cdot 10^{-3}$

Como factores de escala para las variables independientes se tomaron:

Temperatura: 2°C

Razón molar ester/hidroperóxido: 0,2

Razón molar catalizador/hidroperóxido: $2 \cdot 10^{-4}$

ii) Tetraedro inicial

Una vez elegidos los factores de escala y tomando para la arista del tetraedro 5 cm., se pudo calcular los vértices del tetraedro inicial teniendo en cuenta las ecuaciones [5] y [6] del apartado IX.3.5 del apéndice. Estos fueron:

$$\begin{aligned} P_0: & \quad 80^\circ\text{C}; \quad 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol hidroperóxido}}; \quad 1 \frac{\text{Mol ester}}{\text{mol hidroperóxido}} \\ P_1: & \quad 89,4^\circ\text{C}; \quad 2,235 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol hidroperóxido}}; \quad 1,235 \frac{\text{mol ester}}{\text{mol hidroperóxido}} \\ P_2: & \quad 82,4^\circ\text{C}; \quad 2,943 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol hidroperóxido}}; \quad 1,235 \frac{\text{mol ester}}{\text{mol hidroperóxido}} \\ P_3: & \quad 82,4^\circ\text{C}; \quad 2,235 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol hidroperóxido}}; \quad 1,943 \frac{\text{mol ester}}{\text{mol hidroperóxido}} \end{aligned}$$

La duración de los experimentos osciló entre 8 y 20 hr., durante los cuales se investigó la variación de la concentración del epóxido formado y del hidroperóxido residual.

Las Tablas V.1, V.2, V.3 y V.4 resumen los resultados obtenidos:

TABLA V.1

Punto, P₀: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 80°C, 0,7582 M. de olefina y $1,46 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	0,729	0,00
2	15	0,027	0,697	3,60
3	30	0,050	0,686	6,59
4	70	0,182	0,572	24,00
5	100	0,236	0,530	31,20
6	130	0,273	0,494	36,00
7	190	0,327	0,447	43,20
8	250	0,382	0,432	50,40
9	340	0,446	0,385	58,81
10	415	0,478	0,364	63,01
11	475	0,505	0,338	66,61
12	565	0,523	0,315	69,01
13	640	0,560	0,291	73,81
14	725	0,564	0,273	74,41
15	845	0,620	0,260	81,61
16	980	0,664	0,229	87,61
17	1070	0,678	0,229	89,41

TABLA V.2

Punto, P₁: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 89,4°C, 0,8012 M. de olefina y $1,45 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	0,610	0,00
2	15	0,018	0,572	2,24
3	30	0,054	0,541	6,73
4	45	0,093	0,502	11,68
5	60	0,125	0,476	15,63
6	75	0,158	0,437	19,77
7	90	0,162	0,414	20,21
8	120	0,215	0,372	26,80
9	220	0,313	0,274	39,09
10	315	0,358	0,217	44,68
11	375	0,378	0,202	47,17
12	495	0,435	0,158	54,36
13	540	0,443	0,152	55,26
14	575	0,433	0,140	54,06
15	705	0,462	0,124	57,64
16	1010	0,504	0,098	63,00
17	1070	0,483	0,088	60,32

TABLA V.3

Punto, P₂: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 82,4°C, 0,8012 M. de olefina y 1,91.10⁻³ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)×100
1	0	0	0,595	0,00
2	15	0,032	0,536	3,90
3	30	0,070	0,513	8,76
4	45	0,116	0,461	14,46
5	60	0,151	0,417	18,84
6	75	0,172	0,398	21,48
7	90	0,206	0,388	25,69
8	135	0,235	0,326	29,36
9	165	0,276	0,313	34,47
10	240	0,309	0,272	38,57
11	405	0,361	0,202	45,14
12	495	0,402	0,186	50,14
13	615	0,404	0,155	50,41
14	840	0,447	0,129	55,79
15	1065	0,482	0,108	60,17
16	1490	0,527	0,083	65,81

TABLA V.4

Punto, P₃: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 82,4°C, 0,8740 M. de olefina y $1,01 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	0,425	0,00
2	30	0,003	0,414	0,40
3	60	0,003	0,414	0,40
4	90	0,010	0,414	1,14
5	120	0,011	0,386	1,20
6	150	0,020	0,406	2,29
7	225	0,031	0,393	3,61
8	390	0,052	0,362	6,02
9	480	0,060	0,354	6,88
10	600	0,080	0,336	9,19
11	825	0,110	0,310	12,64
12	945	0,118	0,295	13,50
13	1050	0,135	0,297	15,51
14	1095	0,148	0,274	16,94

iii) Secuencia de experimentos hasta la localización del tetraedro final.

De acuerdo con lo expresado en el apartado IX.3.5 del apéndice, se obtuvieron los sucesivos puntos experimentales, hasta la localización del tetraedro final.

Las Tablas V.5, V.6, V.7, V.8, V.9, V.10, V.11, V.12, V.13, V.14 y V.15, resumen los resultados obtenidos.

V.2.-Método de Box-Wilson

V.2.1.- Diseño experimental alrededor del punto inicial

i) Punto base del diseño 2^3 factorial y factores de escala

Como punto base se eligió el óptimo resultante de la aplicación del método *Simplex*:

Temperatura : 95°C

Razón molar catalizador/hidroperóxido .. : $2,22 \cdot 10^{-3}$

Razón molar ester/hidroperóxido : 0,296

Los factores de escala elegidos fueron:

$$S_1 = 5^\circ\text{C}$$

$$S_2 = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol catalizador/mol hidroperóxido}$$

$$S_3 = 0,03 \text{ mol ester/mol hidroperóxido}$$

TABLA V.5

Punto, P₄: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidropéroxido de isopropil-benceno a 85,5°C, 0,5146 M. de olefina y 3,53.10⁻³ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,367	0,00
2	15	0,331	1,029	64,27
3	30	0,546	0,764	106,12
4	45	0,593	0,694	115,30
5	60	0,619	0,663	120,40
6	75	0,632	0,642	122,96
7	90	0,645	0,616	125,50
8	105	0,677	0,621	131,63
9	135	0,672	0,580	130,62
10	195	0,703	0,546	136,72
11	285	0,740	0,499	143,87
12	435	0,771	0,440	149,98
13	510	0,782	0,419	152,10
14	690	0,801	0,391	155,64
15	825	0,811	0,367	157,68
16	960	0,837	0,349	162,72
17	1170	0,841	0,328	163,42
18	1455	0,856	0,313	166,43
19	1575	0,861	0,295	167,43

TABLA V.6

Punto, P₅: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 87,6°C, 0,6018 M. de olefina y $1,89 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,165	0,00
2	15	0,159	0,999	26,47
3	30	0,354	0,777	58,90
4	45	0,436	0,694	72,58
5	60	0,480	0,631	79,82
6	75	0,508	0,611	84,52
7	105	0,557	0,564	92,63
8	135	0,570	0,512	94,78
9	165	0,621	0,497	103,32
10	270	0,675	0,424	111,86
11	410	0,716	0,367	118,99
12	480	0,740	0,357	122,96
13	600	0,755	0,326	125,52
14	675	0,767	0,305	127,49
15	915	0,787	0,272	130,89
16	1080	0,828	0,243	137,69

TABLA V.7

Punto, P₆: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 79,3°C, 0,0204 M. de olefina y $2,79 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,328	0,00
2	7	0	1,269	0,00
3	15	0	1,243	0,00
4	30	0	1,225	0,00
5	45	0	1,170	0,00
6	60	0	1,160	0,00
7	75	0	1,093	0,00
8	105	0	0,942	0,00
9	165	0	0,709	0,00
10	300	0	0,543	0,00
11	360	0	0,476	0,00
12	510	0	0,404	0,00

TABLA V.8

Punto, P₇: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 88,3°C, 0,5755 M. de olefina y $2,80 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)×100
1	0	0	1,377	0,00
2	10	0,546	0,787	94,88
3	20	0,715	0,554	124,29
4	30	0,743	0,510	129,14
5	45	0,758	0,484	131,76
6	60	0,776	0,476	134,84
7	75	0,793	0,450	137,91
8	90	0,814	0,442	141,42
9	150	0,836	0,393	145,38
10	360	0,884	0,341	153,72
11	570	0,907	0,285	157,63

TABLA V.9

Punto, P₈: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 95°C, 0,3863 M. de olefina y $2,90 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,243	0,00
2	5	0,175	1,046	45,48
3	10	0,405	0,823	104,86
4	15	0,466	0,704	120,73
5	20	0,532	0,663	137,69
6	25	0,536	0,611	138,95
7	30	0,532	0,595	137,69
8	45	0,593	0,564	153,48
9	60	0,580	0,528	150,32
10	105	0,624	0,486	161,71
11	195	0,656	0,430	169,92
12	450	0,746	0,341	193,29
13	550	0,736	0,297	190,75

TABLA V.10

Punto, Pg: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 91,5°C, 0,4682 M. de olefina y $4,16 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,331	0,00
2	5	0,220	1,103	47,14
3	10	0,483	0,797	103,30
4	15	0,569	0,657	121,71
5	20	0,619	0,606	132,24
6	25	0,648	0,585	138,54
7	30	0,622	0,559	132,90
8	45	0,657	0,536	140,42
9	75	0,710	0,502	151,69
10	120	0,704	0,461	150,39
11	210	0,754	0,398	161,18
12	405	0,796	0,328	170,13
13	585	0,813	0,290	173,80

TABLA V.11

Punto, P₁₀: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 97,6°C, 0,6952 M. de olefina y $2,31 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	0,942	0,00
2	5	0,064	0,870	9,22
3	10	0,251	0,714	36,17
4	15	0,424	0,497	61,00
5	20	0,522	0,406	75,18
6	25	0,572	0,362	82,29
7	30	0,569	0,321	81,93
8	60	0,631	0,264	90,79
9	120	0,685	0,215	98,60
10	180	0,734	0,186	105,69
11	390	0,776	0,129	111,72
12	480	0,796	0,116	114,57

TABLA V.12

Punto, P₁₂: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 94,1°C, 0,6734 M. de olefina y $3,53 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,005	0,00
2	5	0,081	0,911	12,14
3	10	0,356	0,632	52,88
4	15	0,510	0,435	75,74
5	20	0,575	0,367	85,38
6	25	0,601	0,347	89,32
7	30	0,625	0,331	92,90
8	45	0,647	0,290	96,10
9	60	0,668	0,269	99,33
10	120	0,705	0,222	104,69
11	195	0,731	0,181	108,62
12	435	0,791	0,115	117,55
13	540	0,813	0,103	120,77

TABLA V.13

Punto, P₁₃: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 85,8°C, 0,5941 M. de olefina y $3,55 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,222	0,00
2	10	0,357	0,859	60,22
3	20	0,580	0,621	97,67
4	30	0,632	0,520	106,49
5	45	0,650	0,494	109,44
6	60	0,655	0,471	110,28
7	90	0,695	0,455	117,01
8	120	0,717	0,445	120,80
9	180	0,755	0,393	127,13
10	255	0,785	0,370	132,18
11	375	0,819	0,328	137,88
12	560	0,825	0,279	138,91
13	630	0,829	0,264	139,53
14	835	0,878	0,243	147,80
15	1050	0,883	0,217	148,62

TABLA V.14

Punto, P₁₄: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 87,4°C, 0,5304 M. de olefina y $3,19 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,429	0,00
2	5	0,146	1,284	27,52
3	10	0,481	0,911	90,73
4	15	0,596	0,766	112,41
5	25	0,644	0,688	121,44
6	40	0,706	0,616	133,16
7	60	0,720	0,600	135,88
8	90	0,720	0,580	135,88
9	120	0,761	0,546	143,55
10	180	0,771	0,502	145,36
11	270	0,850	0,471	160,25
12	450	0,878	0,419	165,68
13	570	0,910	0,378	171,45
14	645	0,930	0,362	175,31
15	855	0,959	0,336	180,86
16	1065	0,954	0,308	179,84
17	1925	0,993	0,238	187,21

TABLA V.15

Punto, P₁₉: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90,8°C, 0,3460 M. de olefina y $4,08 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)×100
1	0	0	1,274	0,00
2	5	0,123	1,149	35,77
3	10	0,290	0,947	83,97
4	15	0,366	0,875	105,88
5	20	0,409	0,808	118,31
6	25	0,419	0,787	121,22
7	30	0,442	0,766	127,78
8	45	0,482	0,730	139,49
9	60	0,497	0,688	143,85
10	105	0,538	0,631	155,56
11	180	0,578	0,549	167,23
12	330	0,611	0,481	176,71
13	480	0,627	0,422	181,27
14	570	0,647	0,414	187,14
15	855	0,657	0,366	190,06
16	1785	0,683	0,241	197,40

ii) Matriz de diseño

De acuerdo con el apartado IX.3.5 del apéndice, viene dada por:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

iii) Matriz de las variables independientes

Se representa en la Tabla V.16, de planificación de los experimentos a realizar.

Las Tablas V.17, V.18, V.19, V.20, V.21, V.22, V.23, V.24, V.25, V.26, V.27 y V.9 resumen los datos obtenidos.

V.2.2.- Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada

De acuerdo con lo expresado en el apartado IX.3.5 del apéndice, la superficie de respuesta resulta ser:

$$Y = 188,24 + 8,434 X_1 - 5,371 X_2 - 8,466 X_3$$

TABLA V.16

Experimento	Variables independientes		
	Temperatura	Razón molar catalizador/hidroper.	Razón molar ester/hidroper.
1	100	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,326
2	100	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,266
3	100	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,326
4	100	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,266
5	90	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,326
6	90	$2,42 \cdot 10^{-3}$	0,266
7	90	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,326
8	90	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,266
9	95	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,296
10	95	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,296
11	95	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,296
12	95	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,296

TABLA V.17

Punto (1,1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C, 0,4275 M. de olefina y $3,17 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,135	0,00
2	5	0,162	0,989	38,00
3	10	0,388	0,673	90,32
4	15	0,546	0,487	127,77
5	20	0,629	0,429	147,23
6	25	0,656	0,376	153,53
7	30	0,632	0,376	147,89
8	45	0,644	0,366	150,67
9	105	0,720	0,291	162,64
10	165	0,677	0,256	158,40
11	255	0,754	0,221	176,45
12	480	0,764	0,160	178,74

TABLA V.18

Punto (1,1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C, 0,3775 M. de olefina y $3,43 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,236	0,00
2	5	0,271	0,944	71,75
3	10	0,505	0,633	122,31
4	15	0,605	0,505	160,24
5	20	0,661	0,492	175,15
6	25	0,651	0,464	172,55
7	30	0,627	0,467	166,20
8	45	0,674	0,432	178,40
9	105	0,695	0,356	184,23
10	165	0,668	0,331	176,97
11	240	0,717	0,291	190,08
12	480	0,742	0,221	196,55

TABLA V.19

Punto (1,-1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C, 0,4085 M. de olefina y $2,53 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,206	0,00
2	5	0,088	1,085	21,54
3	10	0,295	0,869	72,35
4	15	0,469	0,693	114,83
5	20	0,537	0,577	131,57
6	30	0,610	0,507	149,52
7	45	0,635	0,469	155,49
8	75	0,667	0,442	163,47
9	150	0,724	0,376	177,27
10	240	0,750	0,316	183,71
11	360	0,781	0,271	191,37
12	510	0,840	0,236	205,74
13	600	0,813	0,216	199,16
14	840	0,819	0,180	200,52
15	1110	0,856	0,160	209,61

TABLA V.20

Punto (1,-1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidro
peróxido de isopropil-benceno a 100°C, 0,3594 M. de olefina y
 $2,73 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,226	0,00
2	5	0,217	1,010	60,48
3	10	0,430	0,791	119,62
4	16	0,513	0,683	142,73
5	20	0,542	0,645	150,88
6	30	0,571	0,600	159,04
7	45	0,615	0,548	171,28
8	75	0,644	0,502	179,23
9	135	0,686	0,452	191,00
10	225	0,701	0,392	195,06
11	360	0,742	0,336	206,60
12	495	0,786	0,304	218,84
13	585	0,769	0,278	214,11
14	825	0,787	0,236	218,92
15	1095	0,806	0,233	224,43

TABLA V.21

Punto (-1,1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidro
peróxido de isopropil-benceno a 90°C, 0,4218 M. de olefina y
 $3,13 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,170	0,00
2	5	0,113	1,045	26,79
3	10	0,316	0,834	75,12
4	21	0,486	0,623	115,30
5	30	0,520	0,587	123,46
6	45	0,543	0,537	128,91
7	60	0,567	0,512	134,55
8	105	0,615	0,477	145,81
9	180	0,633	0,419	150,25
10	270	0,658	0,371	156,08
11	360	0,702	0,354	166,56
12	480	0,719	0,321	170,63
13	570	0,691	0,304	163,83
14	930	0,743	0,261	176,20

TABLA V.22

Punto (-1,1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C, 0,3721 M. de olefina y $3,38 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)×100
1	0	0	1,226	0,00
2	5	0,157	1,040	42,23
3	10	0,324	0,869	87,11
4	20	0,442	0,748	118,81
5	30	0,484	0,693	130,04
6	45	0,496	0,623	133,35
7	60	0,522	0,613	140,40
8	105	0,558	0,567	149,96
9	180	0,619	0,507	166,35
10	270	0,642	0,467	172,53
11	360	0,678	0,439	182,18
12	480	0,687	0,399	184,84
13	570	0,662	0,384	178,04
14	930	0,710	0,329	190,80

TABLA V.23

Punto (-1,-1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C, 0,4130 M. de olefina y $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de nolibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,200	0,00
2	5	0,054	1,135	13,19
3	10	0,188	0,990	45,61
4	15	0,324	0,824	78,64
5	20	0,421	0,723	102,08
6	30	0,496	0,653	120,09
7	60	0,560	0,540	135,69
8	120	0,607	0,487	147,11
9	210	0,644	0,427	156,07
10	360	0,684	0,369	165,66
11	540	0,713	0,321	172,83
12	630	0,736	0,311	178,20
13	900	0,760	0,266	184,18

TABLA V.24

Punto (-1,-1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C, 0,3636 M. de olefina y $2,76 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,251	0,00
2	5	0,072	1,175	19,77
3	10	0,245	1,005	67,51
4	15	0,379	0,839	104,33
5	20	0,463	0,753	127,51
6	30	0,508	0,708	139,80
7	60	0,555	0,608	152,76
8	120	0,595	0,562	163,67
9	180	0,634	0,502	174,54
10	330	0,667	0,457	183,39
11	510	0,699	0,417	192,22
12	600	0,723	0,396	199,01
13	870	0,743	0,349	204,43
14	1140	0,758	0,316	208,53

TABLA V.25

Punto (0,0,0): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidro
peróxido de isopropil-benceno a 95°C, 0,3894 M. de olefina y
 $2,92 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,191	0,00
2	5	0,152	1,050	39,08
3	10	0,356	0,794	91,63
4	15	0,490	0,663	125,80
5	20	0,547	0,585	140,50
6	25	0,570	0,552	146,58
7	30	0,583	0,540	149,87
8	45	0,588	0,487	151,08
9	60	0,621	0,477	159,52
10	120	0,659	0,412	169,20
11	210	0,684	0,366	175,86
12	330	0,710	0,316	182,51
13	450	0,734	0,276	188,54
14	570	0,742	0,261	190,57

TABLA V.26

Punto (0,0,0): Epoxidación del trileato de glicerilo con hidro-peróxido de isopropil-benceno a 95°C, 0,3894 M. de olefina y $2,92 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,211	0,00
2	5	0,133	1,050	34,20
3	10	0,337	0,814	86,72
4	15	0,456	0,683	117,28
5	20	0,530	0,625	136,20
6	25	0,537	0,567	138,03
7	30	0,556	0,547	142,93
8	45	0,588	0,505	151,07
9	60	0,616	0,502	158,32
10	120	0,647	0,442	166,17
11	195	0,677	0,374	174,03
12	330	0,710	0,321	182,51
13	450	0,701	0,298	180,07
14	550	0,725	0,281	186,31

TABLA V.27

Punto (0,0,0): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 95°C, 0,3894 M. de olefina y $2,92 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,206	0,00
2	6	0,164	1,045	42,11
3	10	0,358	0,834	91,91
4	15	0,487	0,683	125,08
5	20	0,536	0,623	137,85
6	25	0,581	0,588	149,35
7	30	0,604	0,560	155,68
8	45	0,609	0,512	156,36
9	60	0,631	0,500	162,12
10	120	0,676	0,437	173,60
11	210	0,705	0,397	181,25
12	330	0,715	0,339	183,82
13	450	0,763	0,304	195,94
14	570	0,750	0,276	192,75

V.2.3. Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

De acuerdo con lo expresado en el apartado IX.3.5 del apéndice, las ecuaciones representativas de la línea de máxima pendiente son:

$$\mu X_1 = 8,4348$$

$$\mu X_2 = -5,3711$$

$$\mu X_3 = -8,4660$$

donde μ viene dada por la expresión:

$$\mu = \frac{7,5684}{p}$$

En la Tabla V.28 se dan los valores de las distintas variables que representan los experimentos a realizar a lo largo de la línea de máxima pendiente.

TABLA V.28

p	μ	X_1	X_2	X_3
1,5	5,0456	1,6716	-1,0644	-1,680
2,0	3,7842	2,2289	-1,4193	-2,240
2,5	3,0273	2,7861	-1,7741	-2,800
3,0	2,5228	3,3433	-2,1289	-3,360
3,5	2,1624	3,9006	-2,4838	-3,920

Los datos obtenidos para estos experimentos se resumen en las Tablas: V.29, V.30, V.31 y V.32.

TABLA V.29

Punto, p = 2,0: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 106°C, 0,3166 M. de olefina y $2,68 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,266	0,00
2	5	0,241	1,025	76,57
3	10	0,513	0,753	162,03
4	15	0,612	0,633	193,43
5	20	0,641	0,587	202,71
6	25	0,663	0,537	209,12
7	30	0,691	0,522	218,41
8	60	0,702	0,442	221,98
9	120	0,716	0,359	226,27
10	180	0,734	0,306	231,99
11	240	0,748	0,261	236,26
12	360	0,750	0,211	237,00
13	480	0,750	0,180	237,00

TABLA V.30

Punto, p = 2,5: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 109°C, 0,2763 M. de olefina y $2,43 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,273	0,00
2	5	0,251	1,032	90,89
3	10	0,446	0,816	161,55
4	15	0,539	0,672	195,25
5	20	0,576	0,641	208,71
6	25	0,597	0,616	216,27
7	30	0,595	0,552	215,44
8	60	0,637	0,446	230,70
9	120	0,651	0,359	235,63
10	240	0,651	0,254	235,63
11	375	0,646	0,189	233,97
12	480	0,658	0,148	238,34

TABLA V.31

Punto, p = 3,0: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 111,7°C, 0,2576 M. de olefina y $2,37 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,236	0,00
2	5	0,147	1,095	57,05
3	10	0,379	0,834	147,28
4	15	0,484	0,703	187,80
5	20	0,526	0,623	204,37
6	25	0,540	0,588	209,88
7	30	0,555	0,572	215,43
8	60	0,597	0,487	232,01
9	120	0,616	0,369	239,34
10	180	0,619	0,291	240,27
11	240	0,616	0,236	239,34
12	360	0,616	0,165	239,34
13	480	0,610	0,128	237,00

TABLA V.32

Punto, p = 3,5: Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 114,5°C, 0,2327 M. de olefina y $2,25 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,258	0,00
2	5	0,161	1,155	69,43
3	10	0,402	0,857	172,65
4	15	0,508	0,641	218,28
5	20	0,540	0,487	232,16
6	25	0,540	0,410	232,16
7	30	0,549	0,369	236,16
8	60	0,545	0,277	234,14
9	120	0,531	0,200	228,21
10	240	0,517	0,113	222,24
11	480	0,485	0,061	208,36

V.2.4.- Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima

i) Punto base del diseño 2^3 factorial y factores de escala

Como punto base se eligió el de la línea de máxima pendiente para un valor de $p = 2,5$:

Temperatura : 109°C

Razón molar catalizador/hidroperóxido ... : $1,87 \cdot 10^{-3}$

Razón molar ester/hidroperóxido : 0,212

Los factores de escala fueron:

$$S_1 = 2,5^{\circ}\text{C}$$

$$S_2 = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol catalizador/mol hidroperóxido}$$

$$S_3 = 0,015 \text{ mol ester/mol hidroperóxido}$$

ii) Matriz de diseño

Es la misma descrita en el apartado V.2.1-ii).

iii) Matriz de las variables independientes

Se representa en la Tabla V.33, de planificación de los experimentos a realizar.

Las Tablas V.34, V.35, V.36, V.37, V.38, V.39, V.40, V.41, V.42, V.43, V.44 y V.30, resumen los datos obtenidos.

TABLA V.33

Experimento	Variables independientes		
	Temperatura	Razón molar catalizador/hidroper.	Razón molar éster/hidroper.
1	111,5	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,2277
2	111,5	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,1977
3	111,5	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,2277
4	111,5	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,1977
5	106,5	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,2277
6	106,5	$1,97 \cdot 10^{-3}$	0,1977
7	106,5	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,2277
8	106,5	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,1977
9	109,0	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,2127
10	109,0	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,2127
11	109,0	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,2127
12	109,0	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,2127

TABLA V.34

Punto (1,1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 111,5°C, 0,2919 M. de olefina y $2,52 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,278	0,00
2	5	0,287	0,965	98,40
3	10	0,518	0,636	177,45
4	15	0,591	0,400	202,50
5	30	0,617	0,256	211,36
6	45	0,633	0,220	216,98
7	60	0,638	0,200	218,62
8	120	0,635	0,143	217,80
9	240	0,607	0,087	208,00
10	480	0,590	0,036	202,25

TABLA V.35

Punto (1,1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 111,5°C, 0,2535 M. de olefina y $2,52 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,247	0,00
2	5	0,254	0,985	100,35
3	10	0,447	0,739	176,52
4	15	0,513	0,534	202,52
5	30	0,551	0,369	217,40
6	45	0,548	0,313	216,45
7	60	0,555	0,290	219,25
8	120	0,564	0,205	222,76
9	240	0,560	0,138	220,90
10	480	0,502	0,066	198,26

TABLA V.36

Punto (1,-1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 111,5°C, 0,2954 M. de olefina y $2,29 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)×100
1	0	0	1,273	0,00
2	5	0,123	1,181	41,76
3	10	0,355	0,903	120,27
4	15	0,503	0,693	170,40
5	20	0,582	0,585	197,13
6	30	0,602	0,472	203,83
7	45	0,629	0,426	213,00
8	60	0,641	0,349	217,20
9	120	0,646	0,287	218,36
10	240	0,636	0,169	215,51
11	360	0,641	0,123	217,20
12	480	0,646	0,077	218,86

TABLA V.37

Punto (1,-1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 111,5°C, 0,2562 M. de olefina y $2,29 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,299	0,00
2	5	0,159	1,165	62,11
3	10	0,332	0,985	129,90
4	15	0,439	0,837	171,30
5	20	0,501	0,708	195,80
6	30	0,540	0,595	210,86
7	45	0,564	0,498	220,26
8	60	0,583	0,444	227,80
9	120	0,593	0,338	231,54
10	240	0,588	0,225	229,67
11	360	0,574	0,159	224,01
12	480	0,574	0,118	224,01

TABLA V.38

Punto (-1,1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 106,5°C, 0,2950 M. de olefina y $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de , reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,294	0,00
2	5	0,136	1,181	46,19
3	10	0,326	0,944	110,55
4	15	0,452	0,775	153,50
5	20	0,501	0,734	170,00
6	30	0,550	0,626	186,50
7	45	0,589	0,508	199,68
8	60	0,608	0,457	206,30
9	120	0,642	0,359	217,84
10	240	0,635	0,256	215,37
11	360	0,652	0,189	221,13
12	480	0,642	0,148	217,84

TABLA V.39

Punto (-1,1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 106,5°C, 0,2562 M. de olefina y $2,55 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,294	0,00
2	5	0,152	1,170	59,60
3	10	0,295	1,013	115,45
4	15	0,396	0,878	154,55
5	20	0,434	0,801	169,43
6	30	0,486	0,713	189,94
7	45	0,534	0,621	208,56
8	60	0,539	0,559	210,43
9	120	0,582	0,436	227,17
10	240	0,582	0,297	227,17
11	360	0,572	0,241	223,46
12	480	0,572	0,200	223,46

TABLA V.40

Punto (-1,-1,1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 106,5°C, 0,2875 M. de olefina y $2,23 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,309	0,00
2	5	0,124	1,206	43,18
3	10	0,312	1,011	108,76
4	15	0,446	0,812	155,15
5	20	0,496	0,734	172,75
6	30	0,529	0,652	183,94
7	45	0,565	0,554	196,74
8	60	0,598	0,526	207,94
9	120	0,625	0,408	217,54
10	240	0,637	0,308	221,53
11	360	0,634	0,246	220,73
12	480	0,628	0,213	218,40

TABLA V.41

Punto (-1,-1,-1): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 106,5°C, 0,2591 M. de olefina y $2,32 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,304	0,00
2	5	0,120	1,217	46,62
3	10	0,285	1,006	110,06
4	15	0,391	0,852	151,12
5	20	0,444	0,760	171,65
6	30	0,498	0,698	192,20
7	45	0,517	0,585	199,63
8	60	0,536	0,541	207,08
9	120	0,565	0,410	218,31
10	240	0,565	0,295	218,31
11	360	0,582	0,226	224,83
12	480	0,585	0,179	225,76

TABLA V.42

Punto (0,0,0): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidro-peróxido de isopropil-benceno a 109°C, 0,2813 M. de olefina y $2,47 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,273	0,00
2	5	0,236	1,047	84,20
3	10	0,483	0,729	171,84
4	15	0,584	0,523	207,56
5	30	0,610	0,395	216,91
6	45	0,603	0,367	214,35
7	60	0,610	0,359	216,91
8	120	0,622	0,308	221,17
9	240	0,617	0,215	219,47
10	480	0,622	0,112	221,17

TABLA V.43

Punto (0,0,0): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 109°C, 0,2813 M. de olefina y $2,47 \cdot 10^{-3}$ M. de acetyl-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac. de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,263	0,00
2	5	0,156	1,129	55,65
3	10	0,365	0,872	129,87
4	15	0,484	0,708	172,05
5	20	0,526	0,626	187,23
6	30	0,560	0,534	199,03
7	45	0,588	0,462	209,16
8	60	0,598	0,415	212,54
9	120	0,631	0,313	224,33
10	240	0,645	0,256	229,42
11	480	0,607	0,118	215,91

TABLA V.44

Punto (0,0,0): Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidro
peróxido de isopropil-benceno a 109°C, 0,2736 M. de olefina y
 $2,40 \cdot 10^{-3}$ M. de acetil-acetonato de molibdeno

Nº muestra	Tiempo de reacción (min)	Concentrac, de epóxido (mol/lt)	Concentrac. de hidroper. (mol/lt)	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
1	0	0	1,319	0,00
2	5	0,173	1,160	63,47
3	10	0,352	0,986	128,70
4	15	0,436	0,821	159,57
5	20	0,512	0,749	187,10
6	30	0,535	0,636	195,64
7	45	0,563	0,559	205,91
8	60	0,572	0,503	209,34
9	120	0,603	0,374	220,52
10	240	0,622	0,267	227,36
11	365	0,610	0,195	223,08
12	480	0,591	0,154	216,21

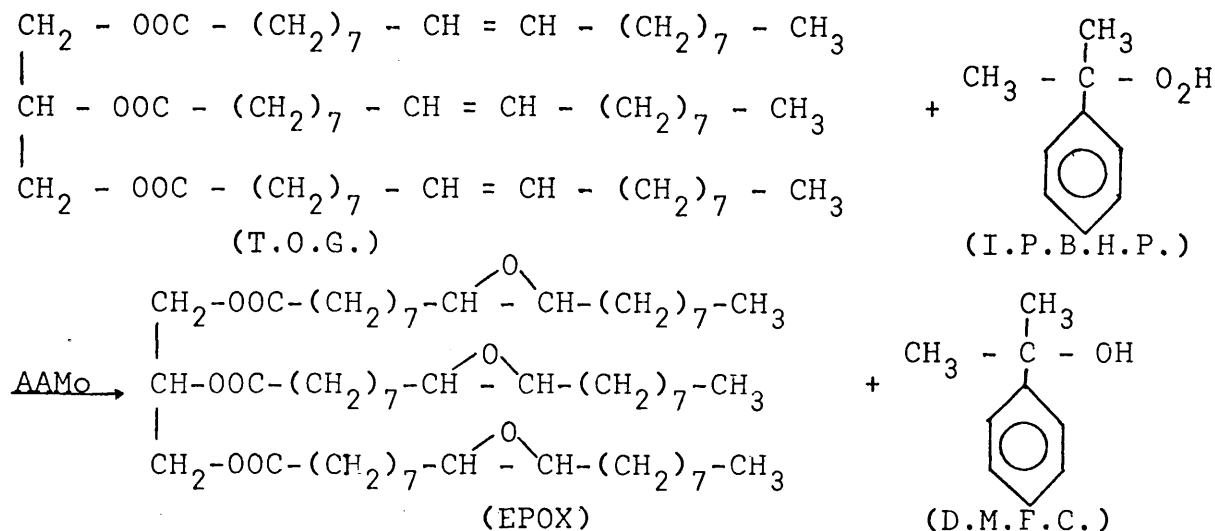
V.2.5.- Ajuste de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

De acuerdo con lo expresado en el apartado IX.3.5 del apéndice, la superficie de respuesta resulta ser:

$$Y = 222,79 + 1,262 X_1 - 0,084 X_2 - 3,467 X_3$$

VI.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En esta discusión se emplean las siguientes siglas para los reaccionantes y productos de la reacción:



Las siglas representan:

T.O.G.	Trioleato de glicerilo
I.P.B.H.P.	Hidroperóxido de isopropil-benceno
EPOX	Epóxido de trioleato de glicerilo
D.M.F.C.	Dimetil fenil carbinol
AAMo	Acetil-acetonato de molibdeno
I.P.B.	Isopropil-benceno

VI.1.- Optimación del proceso

De todos los métodos de optimación apuntados en el apéndice IX.3.5, se decidió aplicar en principio el método "Simplex", para alcanzar rapidamente una zona de óptimo cuasi-estacionaria. A continuación, con el punto óptimo local alcanzado, como base, se aplicaría el método de optimación "Box Wilson", que permitiría partiendo de dicha región, localizar el óptimo global para el sistema, con un mínimo número de experimentos.

VI.1.1.- Aplicación del método de optimación "Simplex"

i) Elección del objetivo y del modelo

De los diversos criterios que se pueden seguir para las reacciones de epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno (I.P.B.H.P.), dos de ellas resaltan por su interés práctico:

a) el rendimiento de la reacción, ($R\% = \frac{\text{moles epóxido formado}}{\text{moles ester iniciales}} \times 100$)

y b) la selectividad de la reacción, ($S\% = \frac{\text{moles epóxido formado}}{\text{moles ester consumidos}} \times 100$)

Se eligió el primero, el rendimiento de la reacción, que había de hacerse máximo. En realidad en este caso ambos criterios son paralelos, pues al final de la reacción, rendimientos elevados suponen selectividades altas y rendimientos pequeños, selectividades bajas.

La función objetivo elegida, ha sido pues, concretamente, el rendimiento alcanzado en la reacción al cabo de 8 horas, y se ha calculado a partir de las curvas experimentales, que representan concentraciones de epóxido frente al tiempo de reacción.

El modelo utilizado es de tipo físico, pues la respuesta del sistema se obtiene por experimentación, ya que no se conocen las ecuaciones que relacionan la función objetivo con las variables de las que depende.

ii) Elección de las coordenadas y del punto base

Las distintas variables que intervienen en la epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno y catalizador de molibdeno, puestas de manifiesto en anteriores investigaciones en nuestro laboratorio (31), se pueden

agrupar así:

- Temperatura
- Concentración del catalizador
- Concentración de la olefina
- Concentración del estabilizador del hidroperóxido
- Volumen de reacción

De ellas, sólo se han tomado tres para el estudio de optimación de dicha reacción, por el método "*Simplex*", manteniendo constante las restantes. Las tres variables investigadas fueron:

- Temperatura
- Relación moles catalizador/moles hidroperóxido
- Relación moles olefina/moles hidroperóxido

Con ello se ha podido desarrollar el método "*Simplex*" en tres dimensiones, visualizando cada paso del mismo mediante la representación gráfica de los puntos correspondientes a cada reacción, en un espacio tridimensional, en cuyos ejes de coordenadas se expresan los valores de las respectivas variables investigadas.

Los valores asignados a las variables mantenidas fijas a lo largo de todos los experimentos fueron los siguientes:

- Concentración del estabilizador de hidroperóxido (estearato sódico): $0,2 \cdot 10^{-2}$ M.
- Volumen de reacción: 500 cm^3

- Velocidad de agitación: 2.000 r.p.m.

Estos valores se tomaron siguiendo un criterio lógico, basado en el conocimiento adquirido de anteriores trabajos de epoxidación en esta misma línea (31). Así, cada punto del espacio tridimensional en el cual se desarrolla la búsqueda del óptimo, quedará definido por sus tres coordenadas:

$$P = (x,y,z,) = \left[T \text{ (}^{\circ}\text{C)}, \frac{\text{moles catalizador}}{\text{moles I.P.B.H.P.}}, \frac{\text{moles ester}}{\text{moles I.P.B.H.P.}} \right]$$

La elección del punto base, para comenzar el desarrollo del método, se llevó a cabo basándose en las condiciones más favorables de epoxidación del ciclohexeno con el mismo hidroperóxido y catalizador, conocidas de anteriores trabajos de investigación (31). Las coordenadas del punto base fueron las siguientes:

$$P_0 = (80, 2.10^{-3}, 1/1)$$

iii) Cálculo de los vértices del tetraedro inicial

Conocidas las coordenadas del punto base P_0 , los tres vértices restantes del tetraedro regular inicial, se calculan como se indicó en la Tabla IX.1 del apartado IX.3.5 del apéndice, para lo cual es necesario conocer los respectivos valores de p y q, mediante la aplicación de las ecuaciones [12] y [13] de dicho apéndice.

Una vez fijada en la representación espacial las equivalencias entre 1 cm de distancia en el papel, y el incremento correspondiente de cada variable de los ejes coordenados, se pudo elegir la longitud de la arista del tetraedro regular. Así se tomaron:

$$\text{eje } X_1: 1 \text{ cm} < > 2^{\circ}\text{C}$$

eje X_2 : $1 \text{ cm} < > 2.10^{-4} \text{ mol catalizador/mol I.P.B.H.P.}$

eje X_3 : $1 \text{ cm} < > 0,2/1 \text{ mol ester/mol I.P.B.H.P.}$

y para estos valores, se eligió una longitud de arista de $a = 5 \text{ cm}$. Los valores correspondientes de p y q fueron :

$$p = 4,7170 \text{ cm}$$

$$q = 1,1785 \text{ cm}$$

Estos valores de p y q , traducidos a las unidades correspondientes a cada variable fueron los siguientes:

eje X_1	$p = (4,7170).(2) = 9,434^\circ\text{C}$	
	$q = (1,1785).(2) = 2,357^\circ\text{C}$	
eje X_2	$p = (4,7170).(2.10^{-4}) = 9,434.10^{-4}$	$\frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol I.P.B.H.P.}}$
	$q = (1,1785).(2.10^{-4}) = 2,357.10^{-4}$	$\frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol I.P.B.H.P.}}$
eje X_3	$p = (4,7170).(0,2/1) = 0,9434/1$	$\frac{\text{mol ester}}{\text{mol I.P.B.H.P.}}$
	$q = (1,1785).(0,2/1) = 0,2357/1$	$\frac{\text{mol ester}}{\text{mol I.P.B.H.P.}}$

De este modo, se pueden expresar ya las coordenadas de todos los vértices del tetraedro inicial, las cuales aparecen en la Tabla VI.1.

En la figura V .1, se muestra la situación del tetraedro regular inicial, en el espacio tridimensional considerado.

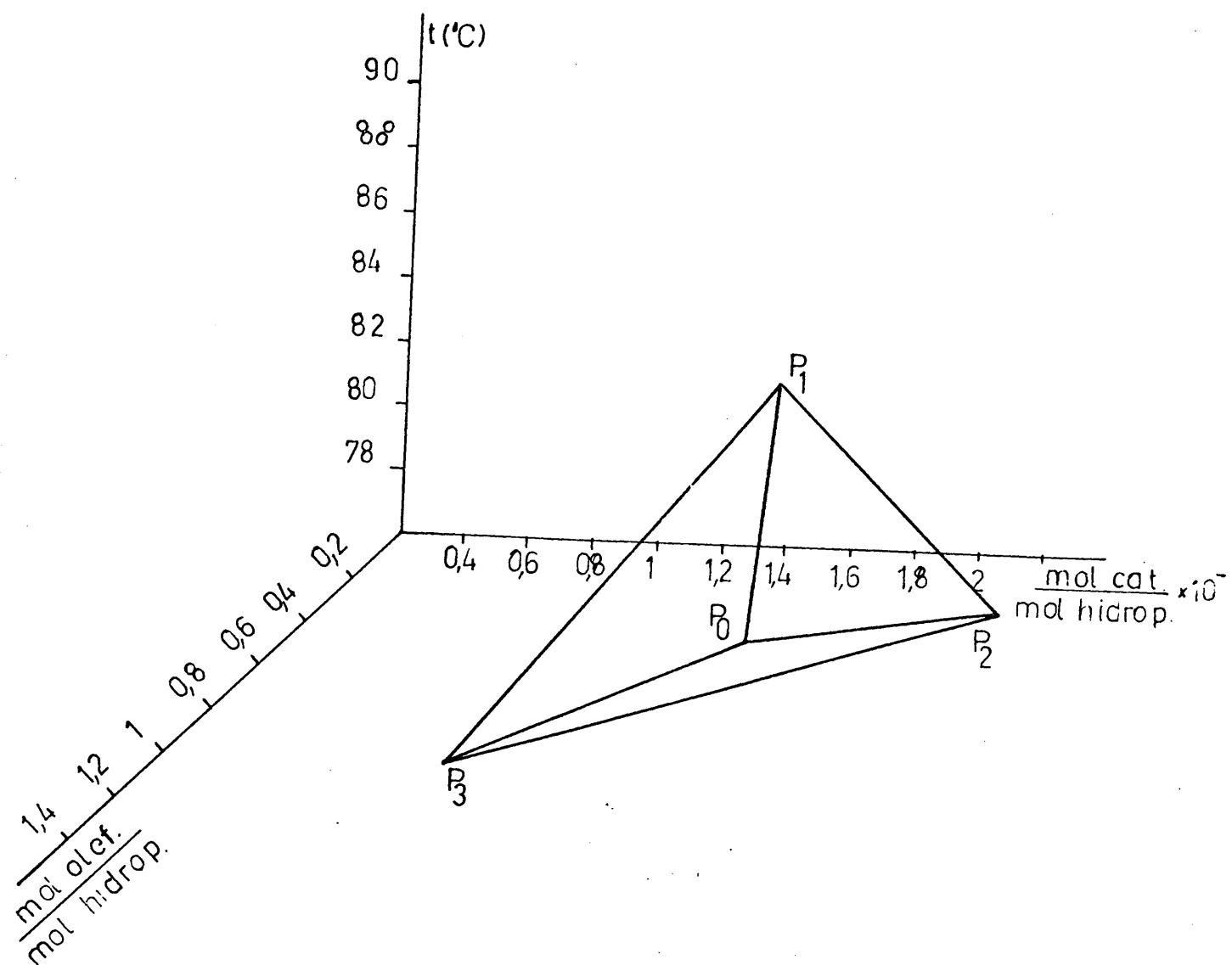


Figura VI.1
"Simplex" inicial.

TABLA VI.1

Coordenadas de los vértices del tetraedro inicial

Vértices	X ₁ (°C)	X ₂ <u>mol catal.</u> mol hidrop.	X ₃ <u>mol ester</u> mol hidrop.	Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
P ₀	80	2,00.10 ⁻³	1/1	66,6
P ₁	89,4	2,235.10 ⁻³	1,235/1	54,3
P ₂	82,4	2,943.10 ⁻³	1,235/1	50,1
P ₃	82,4	2,235.10 ⁻³	1,943/1	6,88

iv) Proceso iterativo

Una vez realizadas las reacciones correspondientes a los cuatro puntos del tetraedro inicial P₀, P₁, P₂ y P₃, el procedimiento de iteración se comienza aplicando las reglas de eliminación y regeneración de los vértices sucesivos, explicadas en la sección IX.3.5. A partir de las coordenadas del punto eliminado y de las de los tres puntos conservados, se deducen las coordenadas del nuevo punto P₄, empleando las ecuaciones [17] de este mismo apartado (IX.3.5.).

En las Tablas V.1 a V.4 se expresan los resultados obtenidos para los puntos P₀, P₁, P₂ y P₃. Así mismo, teniendo en cuenta el criterio de selección establecido, en la Tabla VI.1 se dan los resultados obtenidos para estos mismos puntos.

La interpretación de estos resultados nos permite iniciar el movimiento hacia una "subregión" óptima, siendo P₃ el punto a rechazar por ser el de menor rendimiento. El nuevo punto P₄ tiene por coordenadas:

$$P_4 \left(85,5^{\circ}\text{C} , 2,55 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol I.P.B.H.P.}}, 0,371/1 \frac{\text{mol ester}}{\text{mol I.P.B.H.P.}} \right)$$

Realizando este experimento, se indican los resultados obtenidos en la Tabla V.5 y teniendo en cuenta el criterio de selección, el rendimiento alcanzado al cabo de 8 horas de reacción fué de 150,0%. En la Figura VI.2 se ha representado este primer movimiento hacia el óptimo.

Así se continúa el proceso iterativo y en la Tabla VI.2 se expresan los resultados obtenidos.

En la figura VI.4 se representa la evolución del tetraedro inicial en el espacio, mostrándose claramente la trayectoria seguida por los centros de gravedad de los tetraedros sucesivamente formados.

v) Detención del proceso iterativo. Fin del método "Simplex"

Es de destacar el hecho de que a partir de las iteraciones que conducen al cálculo de los puntos P_{14} y P_{15} , las sucesivas iteraciones que conservarían los puntos P_8 y P_9 sin rechazar, darían como resultado nuevos puntos de coordenadas notablemente parecidas a las de otros puntos ya eliminados anteriormente.

Los correspondientes experimentos no se llegaron a realizar pues sus resultados eran predecibles a partir de otros hechos previamente.

En la figura VI.5 se ha representado el camino en zigzag a lo largo del cual se ha ido dirigiendo la experimentación. Se observa en ella, que ha llegado un momento en el que se está dando vueltas alrededor de una cima de la función objetivo, Este hecho está corroborado por la circunstancia de que en los últimos tetraedros, la arista $\overline{P_8 P_9}$ (ver Tabla VI.2) está formando parte de todos ellos lo que indica el giro de los mismos en torno a dicha arista. En estas condiciones, el método "Simplex"

TABLA VI.2

Proceso de iteración del método "Simplex"

tetraedro	nuevo punto	coordenadas	rendimiento
P₀ P₁ P₂ P ₄	P ₅	(87,6 , 1,581.10 ⁻³ , 0,502/1)	123,0
P₀ P₁ P₄ P ₅	P ₆	(79,3 , 1,851.10 ⁻³ , 0,0135/1)	0,0
P₀ P₄ P₅ P ₆	P ₇	(88,3 , 1,988.10 ⁻³ , -0,408/1)	155,0
P₄ P₅ P₆ P ₇	P ₈	(95,0 , 2,227.10 ⁻³ , 0,296/1)	193,0
P₄ P₅ P₇ P ₈	P ₉	(91,5 , 2,929.10 ⁻³ , -0,329/1)	175,0
P₄ P₇ P₈ P ₉	P ₁₀	(97,6 , 2,213.10 ⁻³ , -0,665/1)	114,5
P₇ P₈ P₉ P ₁₀	P ₁₁	(101,1 , 2,926.10 ⁻³ , -0,0567/1)	0,0
P₈ P₉ P₁₀ P ₁₁	P ₁₂	(94,1 , 3,175.10 ⁻³ , 0,605/1)	118,0
P₈ P₉ P₁₁ P ₁₂	P ₁₃	(85,8 , 2,629.10 ⁻³ , 0,439/1)	138,0
P₈ P₉ P₁₂ P ₁₃	P ₁₄	(87,4 , 2,016.10 ⁻³ , -0,334/1)	168,0
P₈ P₉ P₁₃ P ₁₄	P ₁₅	(94,7 , 2,153.10 ⁻³ , 0,683/1)	110-120
P₈ P₉ P₁₄ P ₁₅	P ₁₆	(94,5 , 1,335.10 ⁻³ , -0,151/1)	< 100,0

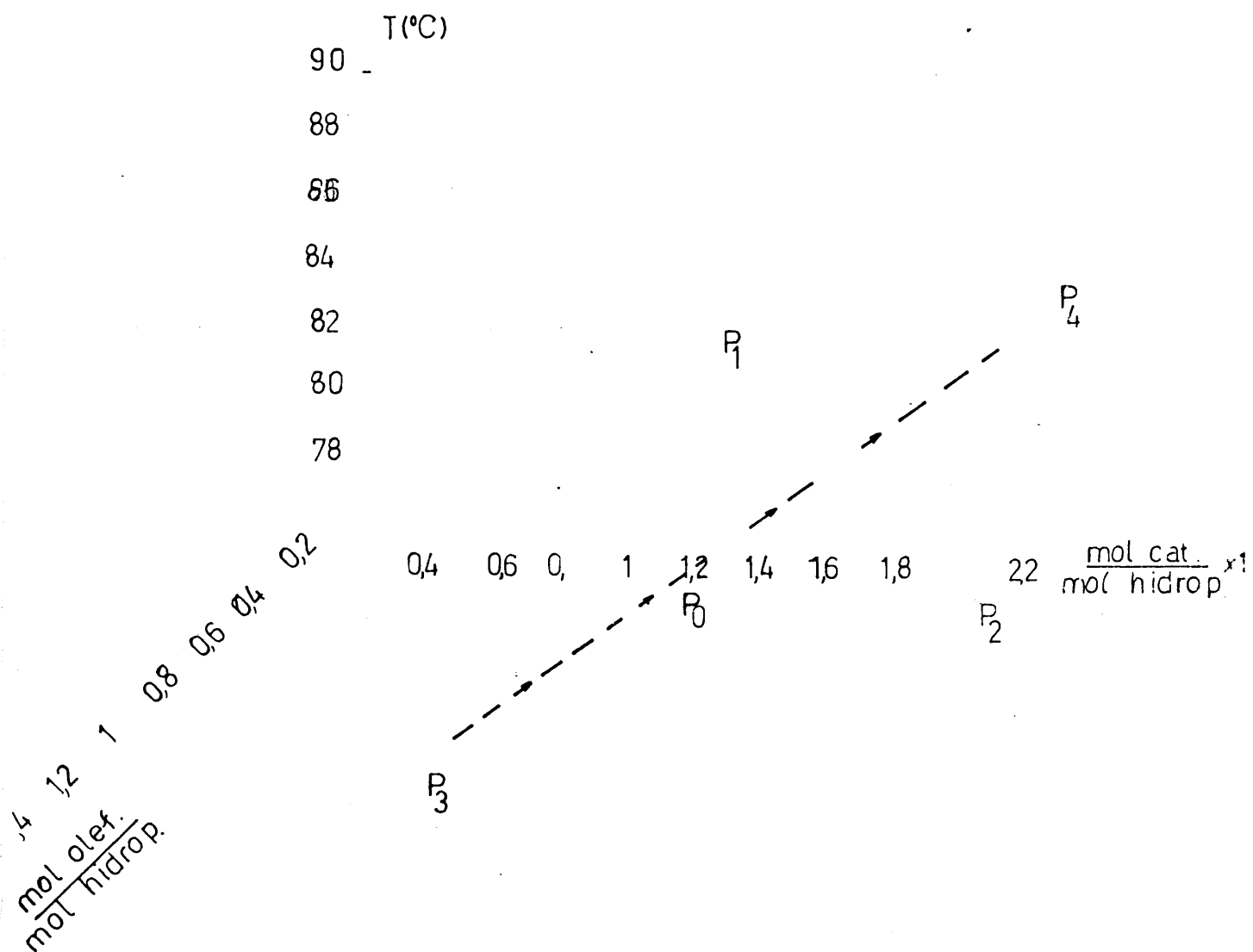


Figura. VI.2

Iniciacion del movimiento hacia el óptimo

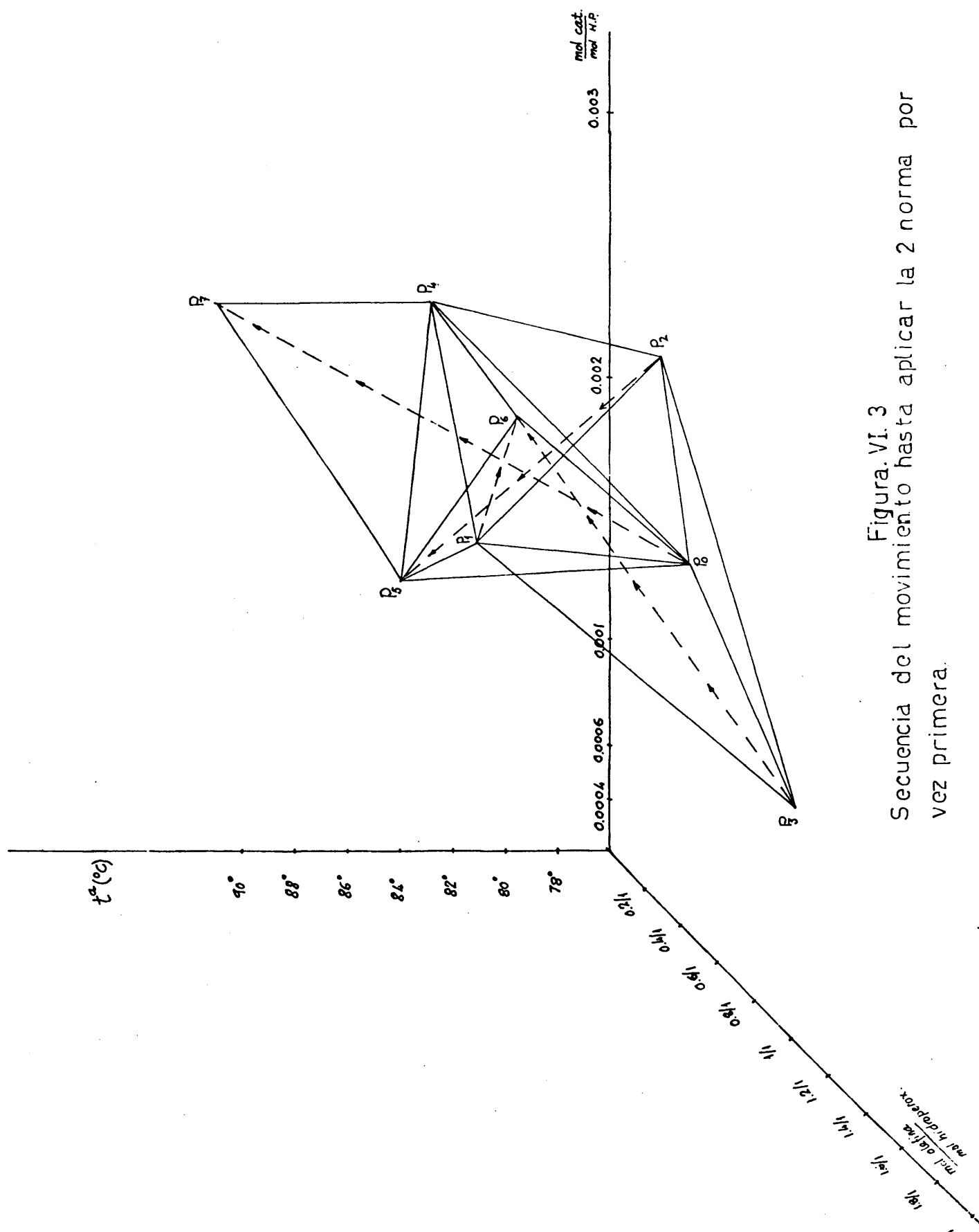


Figura. VI. 3
Secuencia del movimiento hasta aplicar la 2 norma por vez primera.

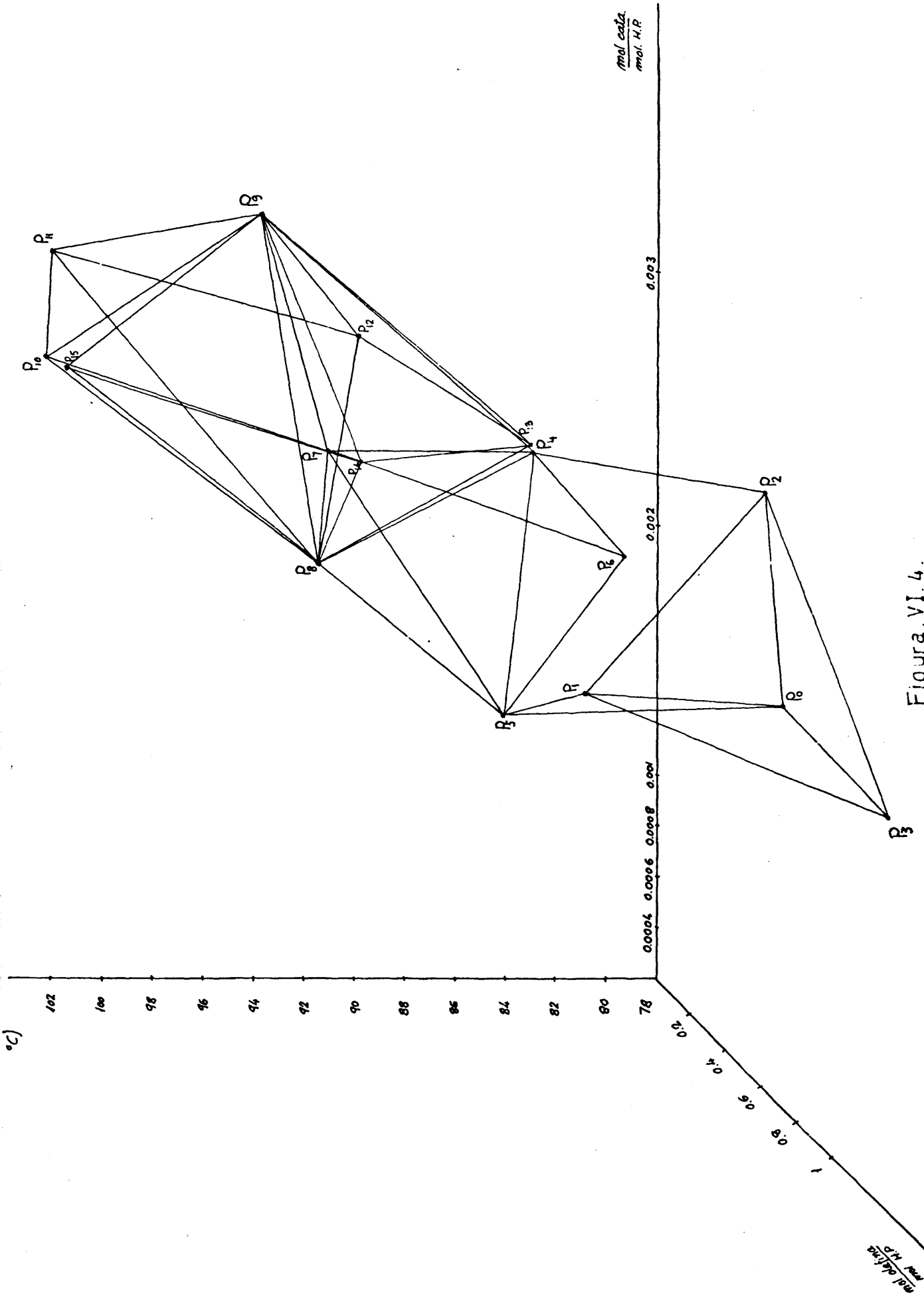


Figura VI.4.
Secuencia de "simplex" hacia el óptimo

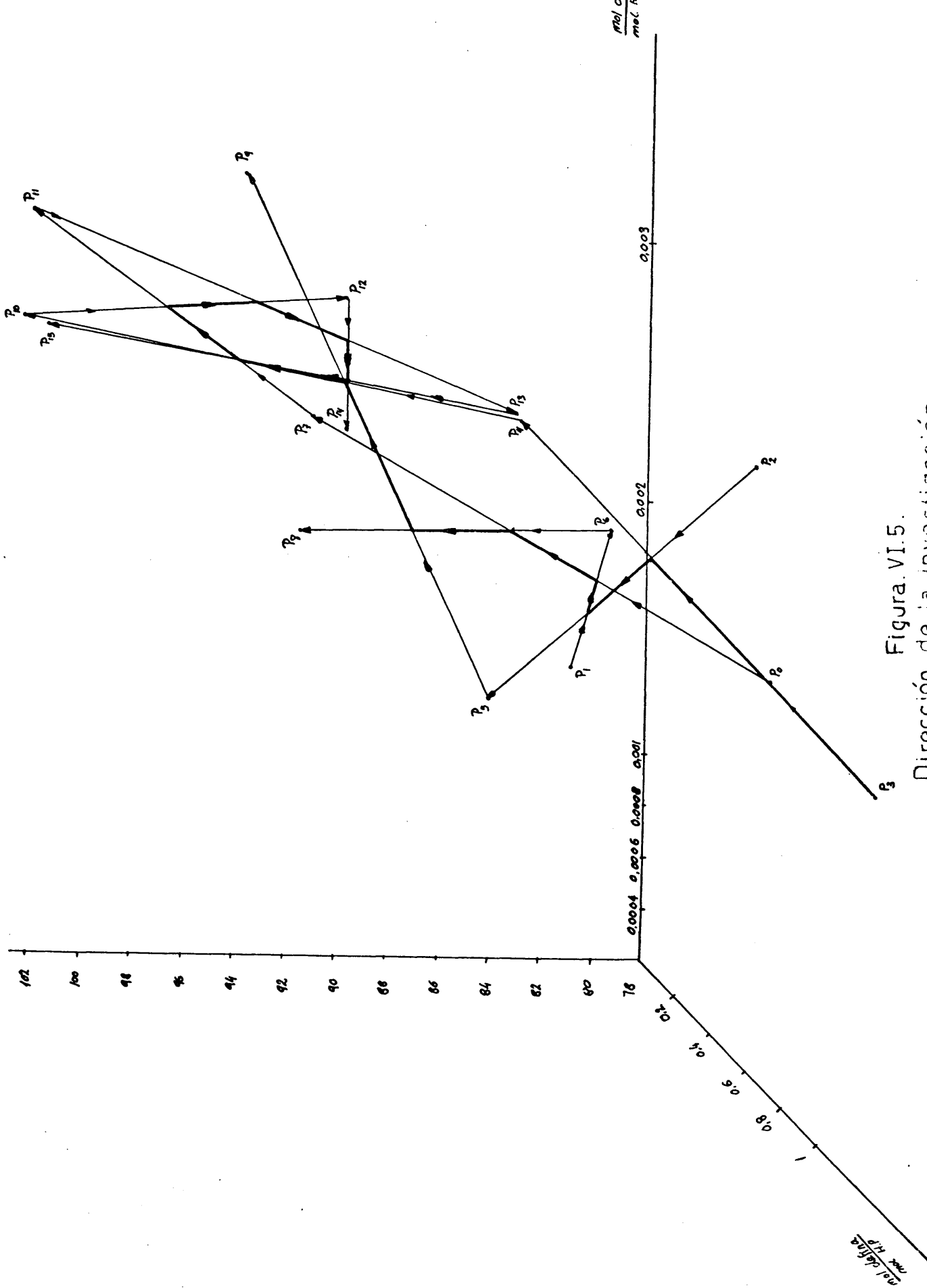


Figura.VI.5.
Dirección de la investigación

debe interrumpirse.

Estas etapas finales caracterizan a un vértice del "Simplex", de máximo rendimiento que se repite mayor número de veces, que el de iteraciones M, calculadas mediante la ecuación 8 del apartado IX.3.5 del apéndice.

El análisis de la Tabla VI.2 muestra que el vértice P_8 se ha repetido 8 veces, por tanto es lógico suponer, que estamos en una región óptima de la función objetivo, en la que el óptimo local viene dado por el punto P_8 , de rendimiento 193% respecto a la insaturación total.

vi) Estudio de la fiabilidad de la técnica secuencial "Simplex"

No se intentó definir con más precisión la subregión óptima ya que el objetivo en esta primera etapa era alcanzar lo más rápidamente posible una región de óptimo, para después aplicar en una segunda etapa otro método de optimación más riguroso.

Por tanto una vez alcanzado este objetivo y antes de comenzar la segunda fase de optimación, se realizó un estudio teórico y experimental para comprobar la fiabilidad del óptimo local obtenido a partir de la técnica secuencial "Simplex".

Para ello se ha tomado como base el último tetraedro obtenido, caracterizado por los puntos P_8 , P_9 , P_{14} y P_{15} (Tabla VI.2) y eliminado uno de dichos puntos sin seguir las normas establecidas, con la intención de alejarnos de la región de óptimo. El vértice eliminado ha sido el P_9 , segundo mejor valor de todos ellos.

En la Tabla VI.3 se ha representado el proceso de iteración seguido en este estudio. En ningún caso se alcanzó un rendimiento superior al 193% que corresponde al punto P_8 . Por otra parte en la figura VI.6 puede observarse la dirección de la investigación realizada.

TABLA VI.3

Estudio de la fiabilidad de la subregión óptima.

tetraedro	nuevo punto	coordenadas	rendimiento
P ₈ P ₁₄ P₁₅ P ₁₆	P ₁₇	(87,9 , 1,565.10 ⁻³ , 0,557/1)	120-130
P ₈ P ₁₄ P₁₆ P ₁₇	P ₁₈	(85,6 , 2,538.10 ⁻³ , 0,498/1)	130-140
P ₈ P ₁₄ P₁₇ P ₁₈	P ₁₉	(90,8 , 2,955.10 ⁻³ , -0,250/1)	181,0
P ₈ P ₁₄ P₁₈ P ₁₉	P ₂₀	(95,5 , 2,261.10 ⁻³ , -0,690/1)	110-120
P ₈ P₁₄ P ₁₉ P ₂₀	P ₂₁	(100,1 , 2,947.10 ⁻³ , -0,094/1)	0,0
P ₈ P ₁₉ P₂₀ P ₂₁	P ₂₂	(95,1 , 3,091.10 ⁻³ , 0,602/1)	110-120
P ₈ P ₁₉ P₂₁ P ₂₂	P ₂₃	(87,1 , 2,568.10 ⁻³ , 1,066/1)	50-60
P ₈ P ₁₉ P₂₂ P ₂₃	P ₂₄	(86,8 , 2,075.10 ⁻³ , 0,083/1)	0,0

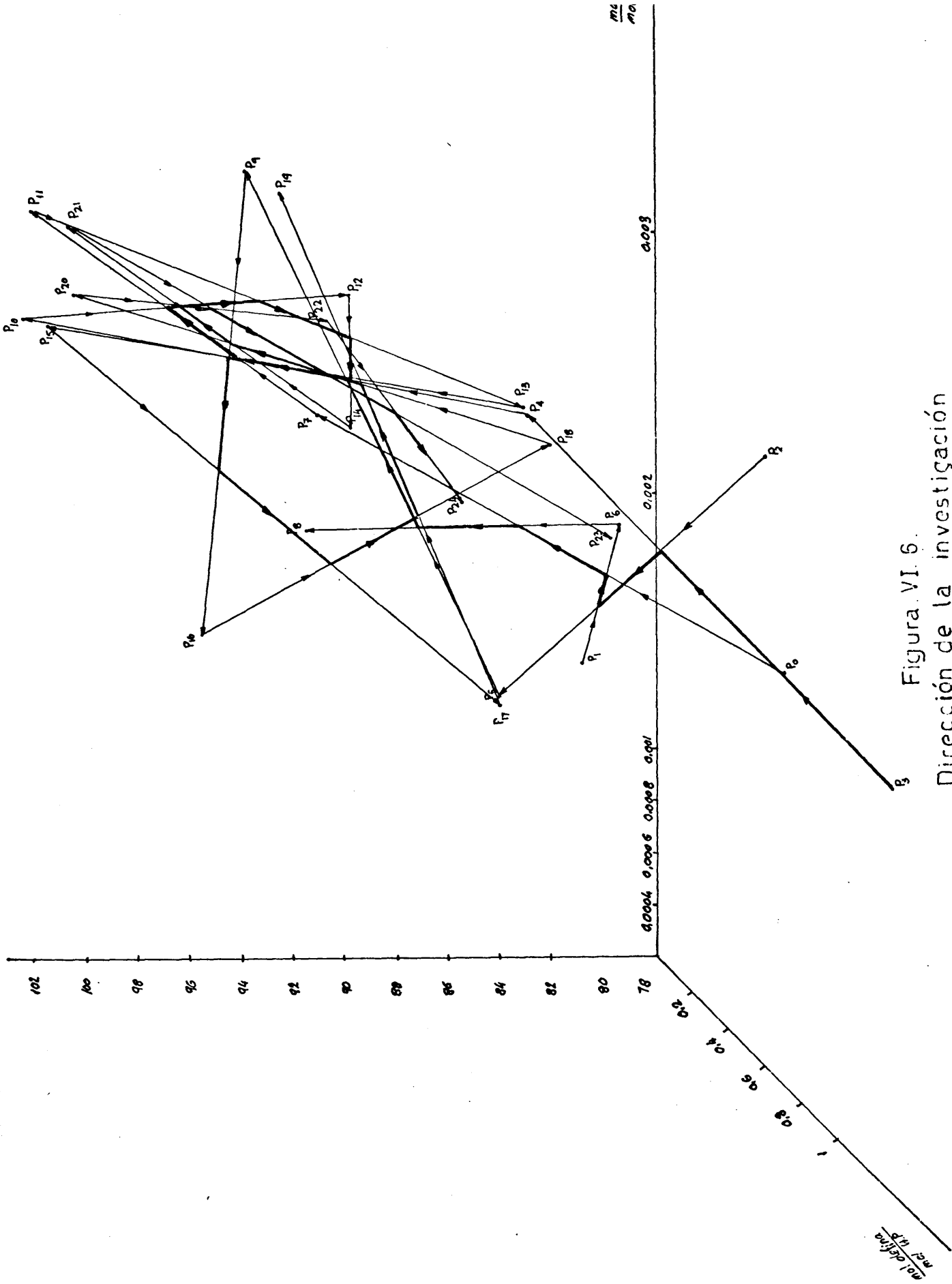


Figura VI. 6.
Dirección de la investigación

Este estudio pone de manifiesto que el punto de máximo rendimiento es el P_8 , cuyas coordenadas son:

Temperatura : 95°C

Relación $\frac{\text{moles catalizador}}{\text{moles I.P.B.H.P.}}$: $2,227 \cdot 10^{-3}$

Relación $\frac{\text{moles ester}}{\text{moles I.P.B.H.P.}}$: 0,296

Rendimiento en epóxido : 193%

VI.1.2.- Aplicación del método de optimación "Box Wilson"

Para continuar la búsqueda del óptimo, se elegió el método de optimación "Box Wilson" (32). Con él, se pretendía salir de la región "cuasi-estacionaria" alcanzada con el método "Simplex", así como encontrar la influencia de las variables controlables del proceso, sobre la respuesta del mismo.

Por otra parte, como ya se indica en el apartado IX.3.5, el método "Box Wilson" para la determinación de las condiciones óptimas conjuga en cierto modo el mínimo de experimentos, con la obtención de un máximo de información.

Este método implica la realización de las siguientes etapas:

- i) Diseño experimental alrededor del punto inicial
- ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada
- iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

iv) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima.

v) Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima.

A continuación se desarrolla cada una de estas etapas.

i) Diseño experimental alrededor del punto inicial

a) Punto base del diseño 2^3 factorial

Como punto base para la realización del diseño fué elegido el óptimo-local obtenido en la aplicación del método "Simplex".

En general, la respuesta a optimar, en nuestro caso el rendimiento en epóxido, está relacionada con las variables controlables del proceso, según una relación desconocida, tal como se indica mediante la ecuación [18] del apartado IX.3.5 del apéndice.

Las variables elegidas para la aplicación de este método fueron las mismas que las estudiadas con el método "Simplex", es decir, : temperatura, razón molar (catalizador/hidroperóxido) y razón molar (éster/hidroperóxido).

Las coordenadas del punto base ($\bar{\zeta}_1, \bar{\zeta}_2, \bar{\zeta}_3$) son las siguientes:

Temperatura : $\bar{\zeta}_1 = 95^\circ\text{C}$

Razón molar $\frac{\text{catalizador}}{\text{hidroperóxido}}$: $\bar{\zeta}_2 = 2,22 \cdot 10^{-3}$

Razón molar $\frac{\text{éster}}{\text{hidroperóxido}}$: $\bar{\zeta}_3 = 0,296$

b) Factores de escala

Vienen definidos por la ecuación [20] del apartado IX.3.5 del apéndice y se han elegido teniendo en cuenta la influencia de las variables controlables sobre la respuesta. Los valores dados a los mismos han sido expresados en el apartado V.2.1 del capítulo de resultados.

c) Matriz de diseño

Para el caso de un diseño 2^3 factorial, la matriz de diseño toma la forma indicada en el apartado V.5.2.1 de resultados.

d) Matriz de las variables independientes

La relación que liga las variables independientes, con las coordenadas del punto base elegido viene dada por la ecuación 23 del apartado IX.3.5 del apéndice y en nuestro caso tendremos:

$$\zeta_1 = \bar{\zeta}_1 + S_1 X_1$$

$$\zeta_2 = \bar{\zeta}_2 + S_2 X_2$$

$$\zeta_3 = \bar{\zeta}_3 + S_3 X_3$$

Donde X_1 , X_2 y X_3 son las coordenadas de cada punto correspondiente a la matriz de diseño. Así por ejemplo para el punto $X_1 = 1$, $X_2 = 1$, $X_3 = 1$, tendremos los siguientes valores para las respectivas variables:

$$\zeta_1 = 95^\circ\text{C} + (5^\circ\text{C}).(1) = 100^\circ\text{C}$$

$$\zeta_2 = 2,22 \cdot 10^{-3} + (0,2 \cdot 10^{-3}).(1) = 2,42 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol catalizador}}{\text{mol hidroperóxido}}$$

$$\zeta_3 = 0,296 + (0,03).(1) = 0,326 \frac{\text{mol ester}}{\text{mol hidroperóxido}}$$

Donde ζ_1 , ζ_2 , ζ_3 son las coordenadas del primer punto experimental a realizar. En la tabla V.16 de resultados se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir de todos los experimentos a realizar.

Las Tablas V.17 a V.27 y V.9 del apartado V.2.1 resumen los resultados obtenidos.

En la Figura VI.7 se resumen también los resultados obtenidos, representándose junto a cada punto del diseño experimental, el rendimiento alcanzado.

ii) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden según se especifica en el apartado IX.3.5 del apéndice, que representa la superficie de respuesta, la cual resulta ser:

$$Y = 188,24 + 8,434 X_1 - 5,37 X_2 - 8,466 X_3$$

El estudio de la significación de la superficie ajustada fué realizado mediante el análisis de la varianza, tal como se indica en el apartado IX.3.5 del apéndice, y los resultados obtenidos se dan en la Tabla VI.4.

De la comparación de los valores obtenidos para el parámetro "F" experimental y para el parámetro "F" tabulado, se deducen las siguientes conclusiones:

- La ecuación es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 95%
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 asociados a las variables temperatura, razón molar catalizador/hidroperóxido y razón molar ester/hidroperóxido, respectivamente, son estadísticamente representativos al nivel del 99%. Por

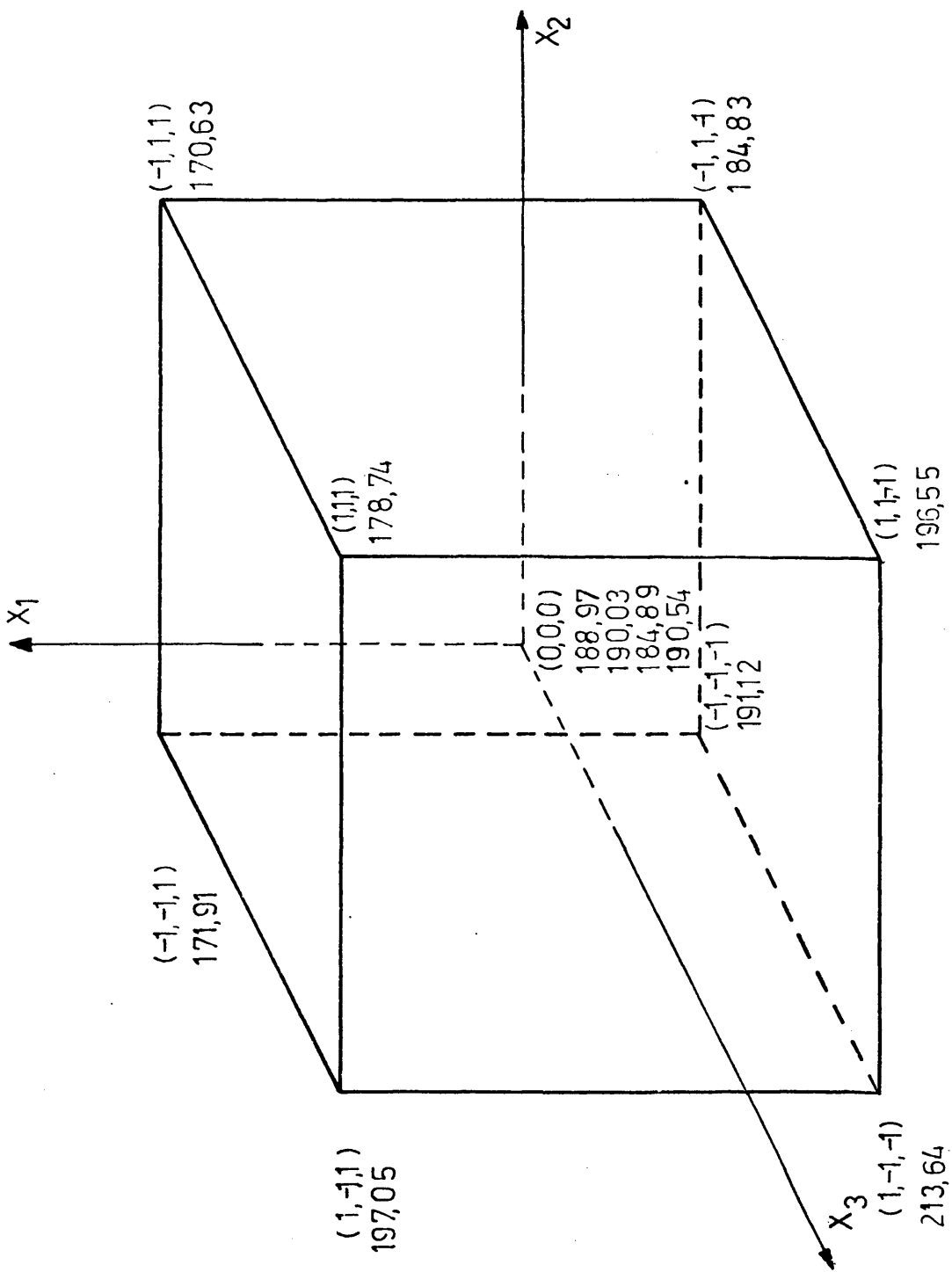


Figura.VI.7.
Diseño inicial 2^3 factorial

TABLA VI.4

Análisis de la varianza del diseño inicial 2^3 factorial.

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F _{exp.}	F _{tab.} 95%	Sig. a:
Total	1.498,9724	11	- - -	- -	- -	
b ₁	569,1630	1	569,1630	86,706	10,1	99%
b ₂	230,7860	1	230,7860	35,15	10,1	99%
b ₃	574,8453	1	574,8453	87,57	10,1	99%
Regresión	1.374,7945	3	- - -	- -	- -	
Respecto a la regresión	124,1778	8	- - -	- -	- -	
Error	19,6928	3	6,5642	- -	- -	
Desajuste	104,4850	5	20,8970	3,183	9,01	95%

tanto la influencia de las tres variables sobre la respuesta, es decir sobre el rendimiento en epóxido, es real.

Para confirmar la última conclusión sobre la significación de los coeficientes, se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos, tal como se indica en el apartado IX.3.7 del apéndice. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente $b_1 = E.T.(b_1) = 0,90582$

Error típico del coeficiente $b_2 = E.T.(b_2) = 0,90582$

Error típico del coeficiente $b_3 = E.T.(b_3) = 0,90582$

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : $t_1 = 9,3116$

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : $t_2 = -5,9294$

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : $t_3 = -9,3580$

Por consiguiente, la significación de todos los coeficientes resulta ser del 99% en todos los casos, puesto que los valores de los parámetros t_1 , t_2 y t_3 están fuera del intervalo de prohibición $\pm 5,84$, para esta significación (33).

iii) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.

Determinada la superficie de respuesta en esta primera región, se realizaron experimentos a lo largo de la línea de máxima pendiente a dicha superficie, a fin de localizar otro punto base que nos permitiera realizar un nuevo diseño factorial. Los resultados se resumen en las Tablas V.29, V.30, V.31 y V.32.

La selección de los resultados obtenidos se realizó con el criterio anteriormente señalado. En la Tabla VI.5 se resumen los resultados obtenidos y en la figura VI.8 se ha representado la superficie de respuesta y la línea de máxima pendiente.

Puede observarse que el rendimiento en epóxido, crece a medida que se asciende por la línea de máxima pendiente hasta el valor de 238,3%, a partir del cual vuelve a disminuir, lo que quiere decir, que la superficie de respuesta calculada deja de ser válida.

iv) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima

a) Punto base del diseño 2^3 factorial

Este nuevo punto base queda fijado por la técnica secuencial seguida y corresponde con el de máximo rendimiento obtenido en los experimentos realizados a lo largo de la línea de máxima pendiente. Sus coordenadas son:

Temperatura : $\bar{\xi} = 109^{\circ}\text{C}$

Relación molar catalizador/hidroperóxido : $\bar{\xi} = 1,87 \cdot 10^{-3}$

Relación molar ester/hidroperóxido : $\bar{\xi} = 0,212$

b) Factores de escala

Vienen impuestos por los resultados obtenidos en los experimentos realizados a lo largo de la línea de máxima pendiente. Sus valores se dan en el apartado V.2.4 de resultados.

c) Matriz de diseño

Toma la forma indicada en el apartado V.2.1 de resultados

TABLA VI.5

Experimentación en la línea de ascenso

Exper.	Niveles standard			Variables independientes				Rendimiento respecto ester (mol ep/mol ester _i)x100
	X ₁	X ₂	X ₃	ζ ₁ (°C)	ζ ₂ <u>mol catal.</u> mol hidrop.	ζ ₃ <u>mol ester</u> mol hidrop.		
L-1	2,2289	-1,4193	-2,240	106,1	1,943.10 ⁻³	0,2295		237,0
L-2	2,7861	-1,7741	-2,800	108,9	1,872.10 ⁻³	0,2127		238,3
L-3	3,3433	-2,1289	-3,360	111,7	1,801.10 ⁻³	0,1959		237,0
L-4	3,9006	-2,4838	-3,920	114,5	1,730.10 ⁻³	0,1791		208,0

Recta de ascenso 2 .0
237,0
 x_1

238,3

237,0

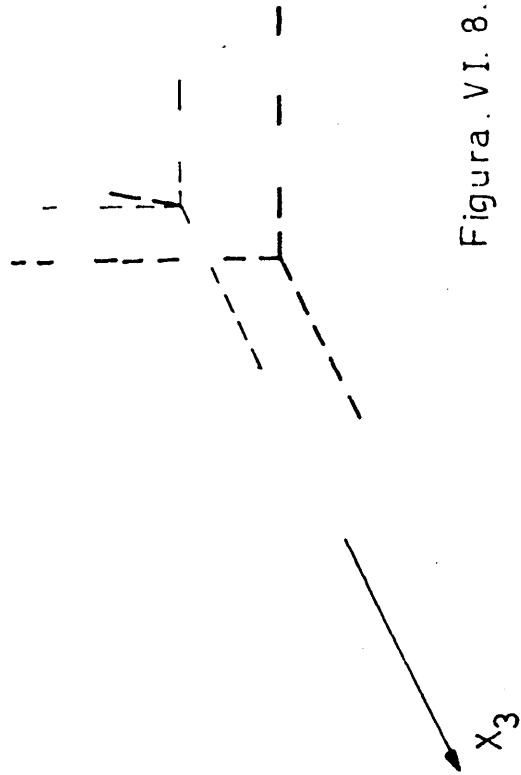


Figura. VI. 8.

Superficie de respuesta y línea de ascenso

d) Matriz de las variables independientes

En la Tabla V.33 de resultados, se dan los valores para todos los puntos correspondientes a la matriz de las variables independientes, es decir de todos los experimentos a realizar.

Las Tablas V.34 a V.44 y V.30, resumen los resultados obtenidos.

La selección de los resultados obtenidos, se llevó a cabo teniendo en cuenta el hábito de las curvas de formación de epóxido frente a tiempo, considerándose el rendimiento correspondiente a dos horas de reacción, puesto que para ese tiempo se alcanza la máxima concentración de epóxido. En la figura VI.9 se resumen los resultados obtenidos, representándose junto a cada punto del diseño experimental, el rendimiento alcanzado.

v) Interpretación de la superficie de respuesta en esta subregión óptima

Los datos obtenidos se ajustaron a una ecuación de primer orden según se especifica en el apartado IX.3.5 del apéndice, que representa la superficie de respuesta, la cual resulta ser:

$$Y = 222,79 + 1,262 X_1 - 0,084 X_2 - 3,467 X_3$$

Para estudiar el grado de significación de esta superficie de respuesta, se procedió de nuevo a un análisis de la varianza. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla VI.6.

De la comparación de los valores obtenidos para la d́cima "F" experimental y para la d́cima "F" tabulada se deducen las siguientes conclusiones:

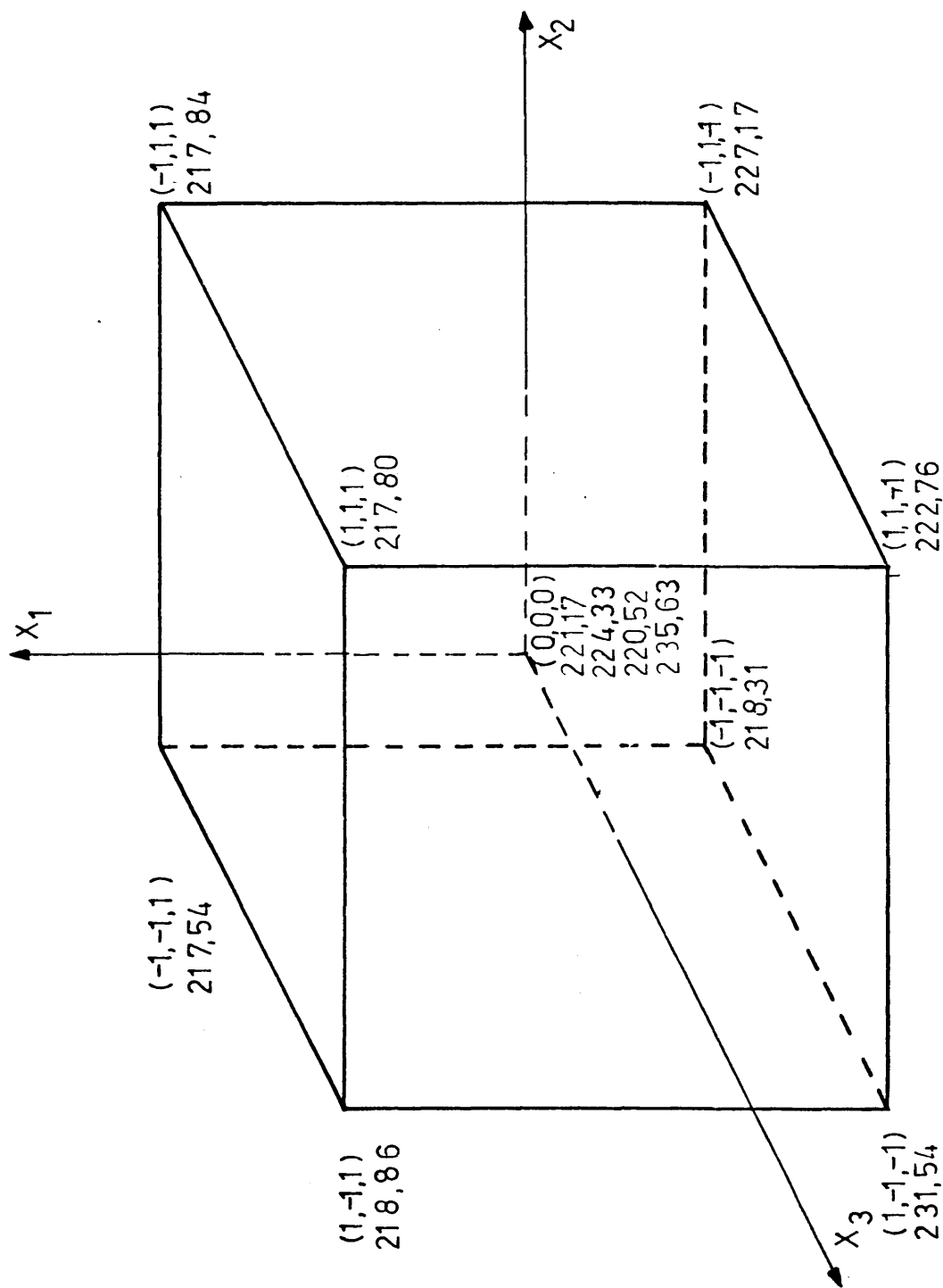


Figura. VI.9.
Diseño 2^3 factorial en la subregión óptima

TABLA VI.6

Análisis de la varianza del diseño 2^3 factorial en la subregión
óptima

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F _{exp.}	F _{tab.} 95%	Sig. a:
Total	383,2427	11	- - -	- -	- -	
D ₁	12,75024	1	12,75024	0,2593	10,1	- -
D ₂	0,00577	1	0,00577	0,000117	10,1	- -
b ₃	96,19122	1	96,19122	1,9563	10,1	- -
Regresión	108,94723	3	- - -	- -	- -	
Respecto a la regresión	274,2954	8	- - -	- -	- -	
Error	147,5044	3	49,16813	- -	- -	
Desajuste	126,791	5	25,3582	0,5157	9,01	95%

- La ecuación es globalmente significativa a un nivel de probabilidad del 95%.
- Los coeficientes b_1 , b_2 y b_3 asociados a las respectivas variables no son estadísticamente significativos. Por tanto para el intervalo de variación estudiado, estas variables no tienen influencia sobre la respuesta del sistema.

Para confirmar la última conclusión sobre la significación de los coeficientes se ha realizado su cálculo a partir de los errores típicos. Los resultados obtenidos fueron:

Error típico del coeficiente b_1 : E.T. (b_1) = 2,4790

Error típico del coeficiente b_2 : E.T. (b_2) = 2,4790

Error típico del coeficiente b_3 : E.T. (b_3) = 2,4790

Parámetro de significación del coeficiente b_1 : t_1 = 0,50923

Parámetro de significación del coeficiente b_2 : t_2 = -0,03424

Parámetro de significación del coeficiente b_3 : t_3 = -1,39870

Por consiguiente, todos los coeficientes resultan ser no significativos, puesto que los valores de los parámetros t_1 , t_2 y t_3 están dentro del intervalo prohibitivo: $\pm 1,64$ (33), viniendo dada la superficie de respuesta por la ecuación:

$$Y = 222,79 \pm 2,7\%$$

Como puede observarse, se ha llegado a una subregión óptima en el espacio de las variables elegidas, para el cual el rendimiento es máximo, y por no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

VI.1.3.- Influencia de las distintas variables

i) Influencia de la temperatura

Los datos experimentales resumidos en las Tablas V.19 y V.23 correspondientes a los experimentos realizados a 100°C y 90°C respectivamente, para una concentración inicial de catalizador de $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. se han reproducido conjuntamente en la figura VI.10.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas V.20 y V.24 correspondientes a los experimentos realizados a 100°C y 90°C respectivamente, para una concentración inicial de catalizador de $2,7 \cdot 10^{-3}$ M., se han reproducido conjuntamente en la figura VI.11.

Puede observarse que las cuatro curvas de formación del epóxido de trioleato de glicerilo, son de forma similar a todas las temperaturas, para ambas concentraciones de catalizador: concavas hacia el eje de abscisas o tiempos y sin periodo de inducción, es decir, un primer tramo prácticamente recto, seguido de otro curvo correspondientes a la disminución gradual de formación del epóxido.

Se deduce la conclusión evidente:

- El efecto de la temperatura es manifiesto en ambos casos, aumentando la velocidad de formación de epóxido con las temperaturas crecientes.

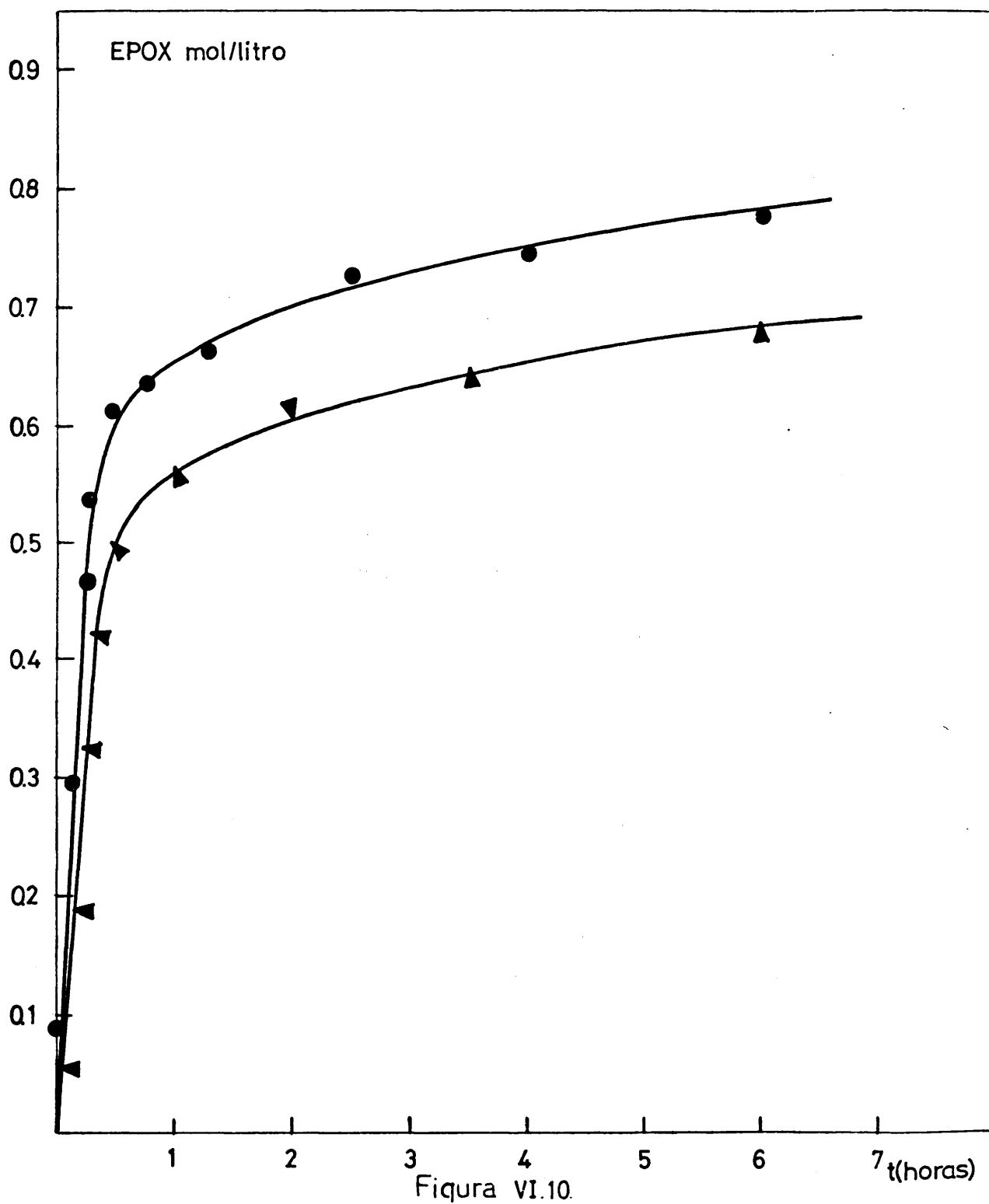


Figura VI.10.
Epoxidación del IOG con IPBHP con $2.53 \cdot 10^{-3}$ M de AAMO, variando la temperatura

● a 100°C

▲ a 90°C

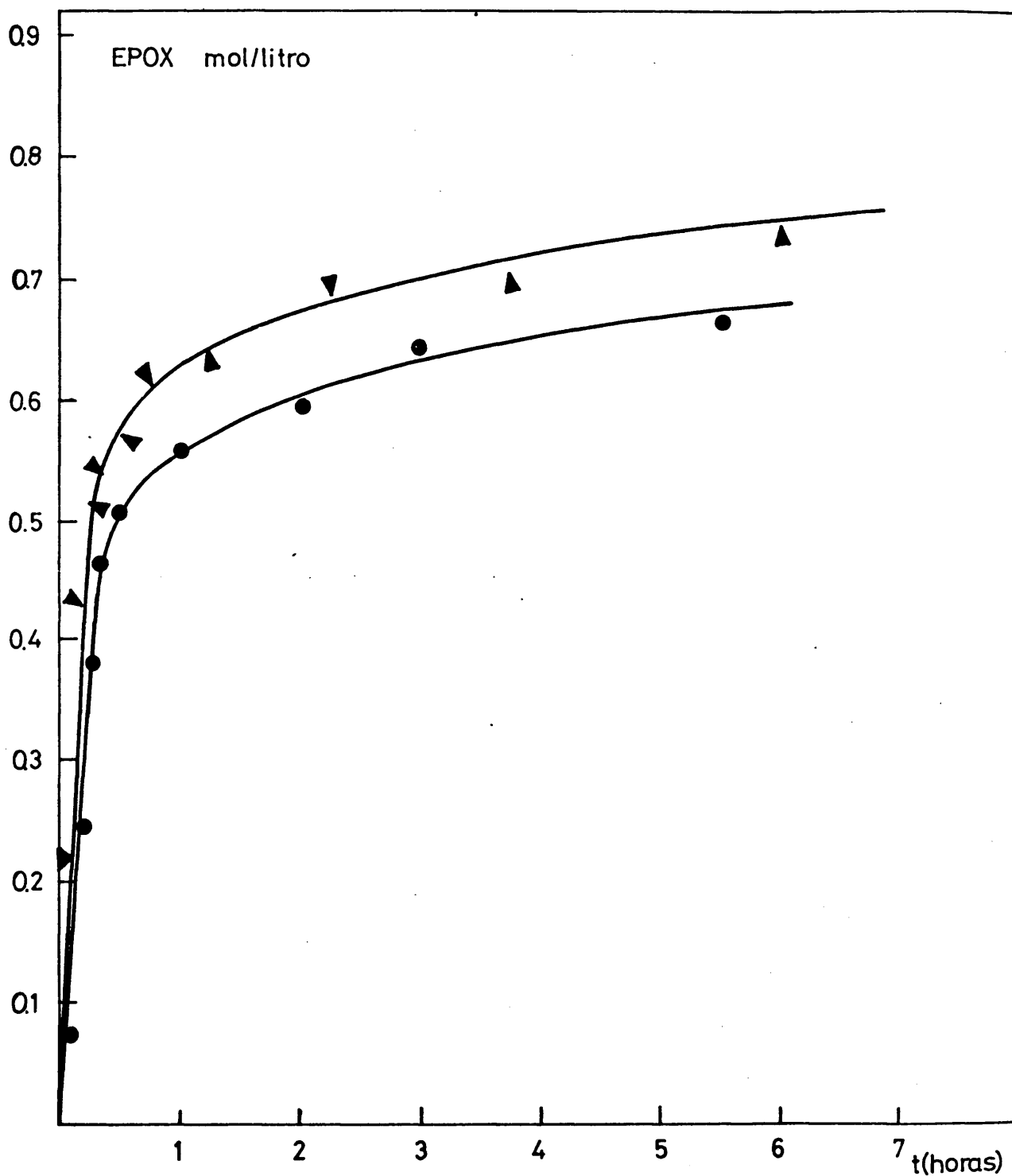


Figura VI.11

Epoxidación del T.O.G con I.P.B.H.P con $2,73 \cdot 10^{-3}$ M
de AAMO, variando la temperatura

▲ a 100° C

● a 90° C

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 197% y 171,9% para las temperaturas de 100°C y 90°C respectivamente y concentración de catalizador $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.; y 213,6% y 191,12% para las mismas temperaturas y concentración de catalizador $2,7 \cdot 10^{-3}$ M.

ii) Influencia de la concentración de catalizador

Los datos experimentales resumidos en las Tablas V.21 y V.23 correspondientes a los experimentos realizados con concentraciones de catalizador $3,13 \cdot 10^{-3}$ y $2,56 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, para la temperatura de 90°C, se han reproducido conjuntamente en la figura VI.12.

Los datos experimentales resumidos en las Tablas V.18 y V.20 correspondientes a los experimentos realizados con concentraciones de catalizador $3,43 \cdot 10^{-3}$ y $2,73 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente, para la temperatura de 100°C, se han reproducido conjuntamente en la figura VI.13.

Puede observarse que las cuatro curvas de formación del epóxido de trioleato de glicerilo, son de forma similar para todas las concentraciones de catalizador: tramo inicial prácticamente recto, seguido de otro curvo con su concavidad hacia el eje de abscisas o tiempos, tanto más acusada cuanto mayor es la concentración de catalizador.

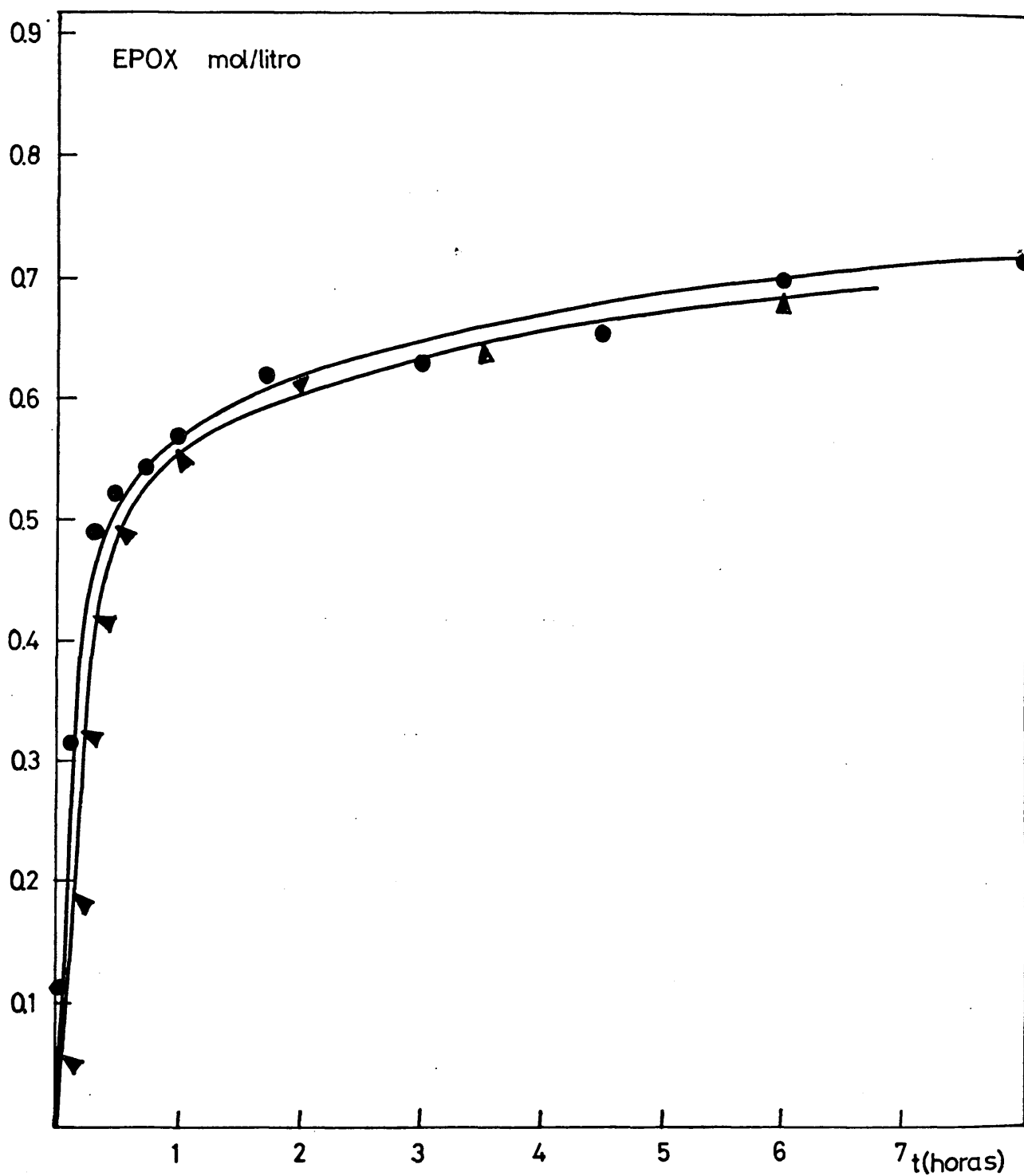


Figura VI. 12

Epoxidación del T.O.G con I.P.B.H.P a 90°C
variando la concentración de catalizador

\bullet $3,13 \cdot 10^{-3}$ M de AAMO

\blacktriangle $2,56 \cdot 10^{-3}$ M de AAMO

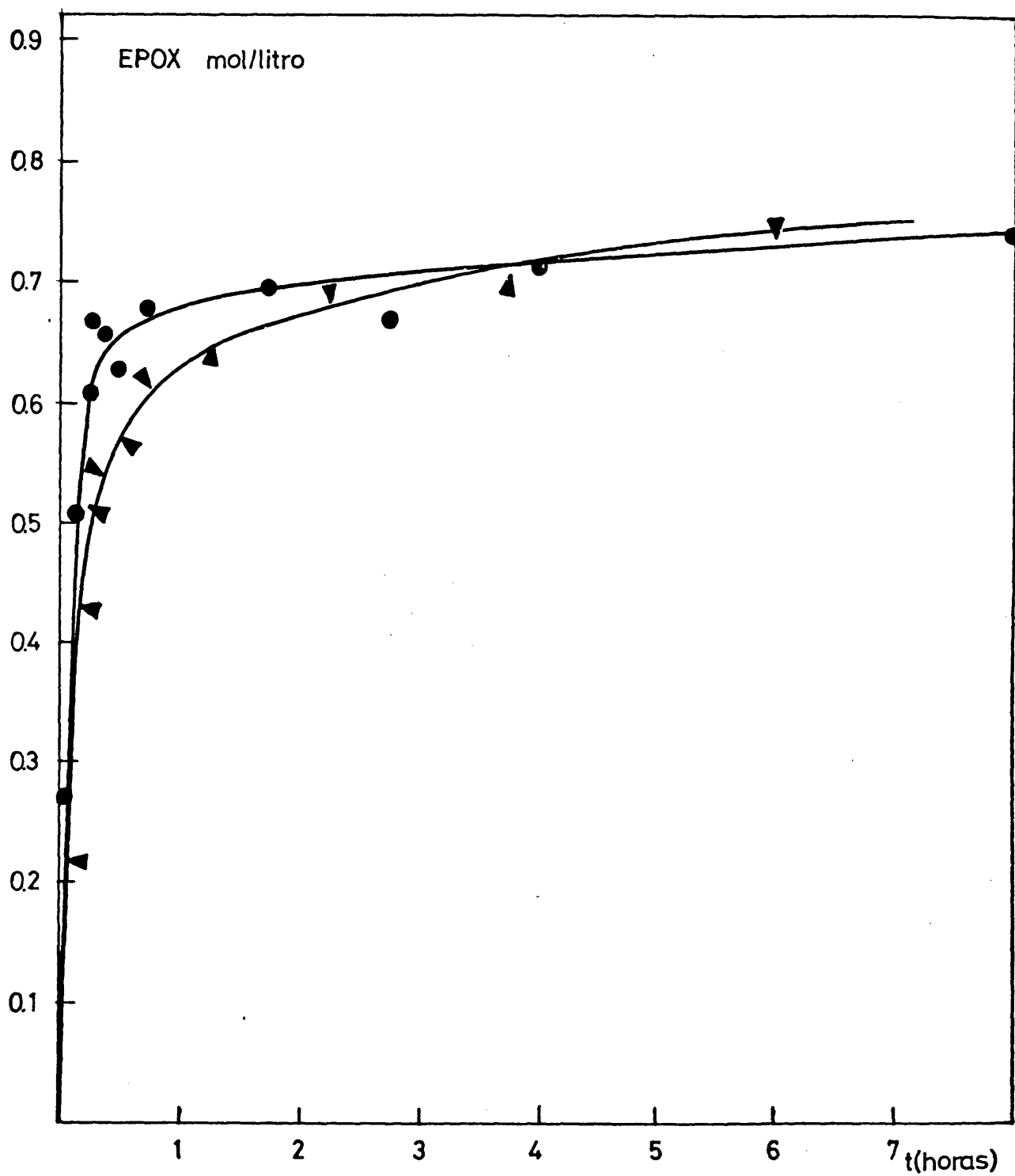


Figura VI.13

Epoxidación del T.O.G con I.H.B.H.P a 100°C
variando la concentración de catalizador

● $3.43 \cdot 10^{-3}$ M de AAMO

▲ $2.73 \cdot 10^{-3}$ M de AAMO

Se deduce la conclusión evidente:

- El aumento de la concentración del catalizador determina un aumento de la velocidad de formación del epóxido.

Se alcanzaron los siguientes rendimientos: 132% y 135% para las concentraciones de $2,56 \cdot 10^{-3}$ y $3,13 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente y temperatura de 90°C ; y 180% y 177% para las concentraciones de catalizador $3,43 \cdot 10^{-3}$ y $2,73 \cdot 10^{-3}$ M. respectivamente y temperatura de 100°C .

VI.2.- Mecanismo de reacción

Los escasos datos que sobre esta clase de reacciones se encuentran en la bibliografía (34,35), apuntan a su desarrollo por etapas con formación de un complejo intermedio entre el hidropéroxido y el ión metálico.

En la fase exploratoria, previa de esta investigación, se pusieron de manifiesto los siguientes hechos:

- No resultó posible obtener epóxido por reacción directa de la olefina y el hidropéroxido en ausencia de catalizador.

- Tampoco se consiguió la obtención de epóxido al hacer reaccionar la olefina con el hidropéroxido, en presencia de sales orgánicas solubles de cobalto y manganeso, catalizadores típicos

de oxidación de hidrocarburos a hidroperóxido en fase líquida, a través de un mecanismo de reacción en cadena (23).

- La obtención de epóxido por reacción de la olefina con el hidroperóxido, en presencia de compuestos solubles de molibdeno, estuvo acompañada de:

a) Un cambio en la tonalidad de la coloración del medio de reacción que contenía el catalizador disuelto, al añadirle la disolución del hidroperóxido.

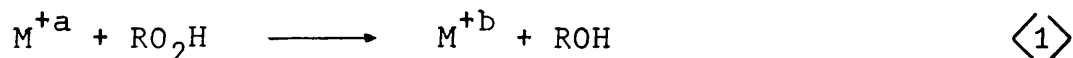
b) Una disminución de la concentración del hidroperóxido al añadir el catalizador, equiparable a la cantidad de éste añadida.

De las dos últimas circunstancias, parecía deducirse que los iones molibdeno apartados por el acetil-acetonato, en presencia de hidroperóxido deberían encontrarse en un estado de valencia superior (36) y que éstos reaccionaban con el hidroperóxido presente para formar un complejo, con el consiguiente consumo de éste.

En efecto, los iones metálicos en su estado de oxidación elevado, por su reducido volumen atómico y elevada carga, provocarán una elevada polarización en la envolvente electrónica del enlace -O-O- del hidroperóxido, y con ella la formación del complejo, ión metálico-hidroperóxido, capaz de descomponerse en presencia de la olefina, cediendo a ésta el oxígeno activo necesario para la epoxidación de su doble enlace.

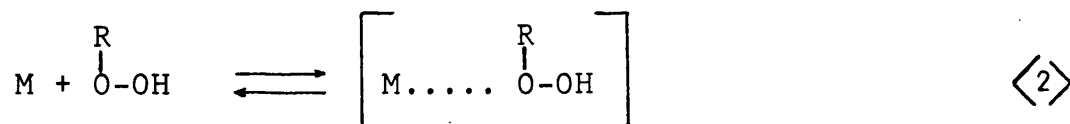
Así pues, parecían lógicos al menos, las siguientes tres etapas en el proceso de epoxidación del trioleato de glicero con hidroperóxido de isopropil-benceno, catalizada por acetil-acetonato de molibdeno.

1ª Etapa: oxidación del ión metálico a un estado de valencia superior.



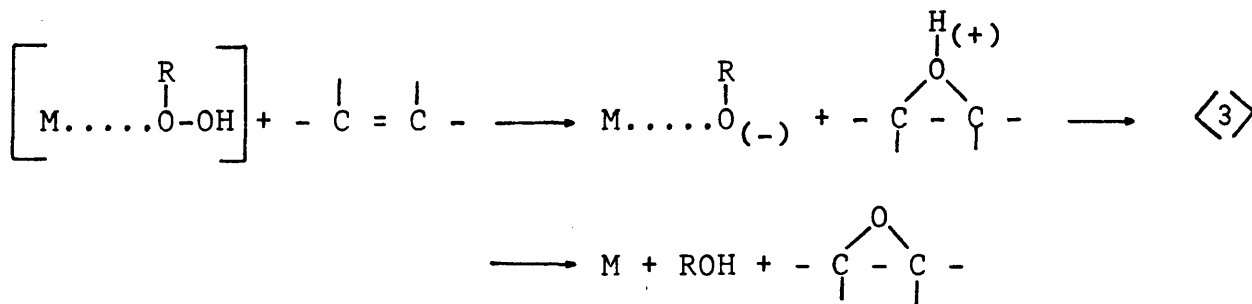
representando por M^{+a} y M^{+b} los iones metálicos en sus dos estados de valencia (aunque en lo sucesivo, se escribirá simplemente M en vez de M^{+b}), por RO_2H el hidroperóxido, y por ROH el alcohol derivado del mismo.

2ª Etapa: formación del complejo intermedio.



reacción en la que $\left[M \cdots \begin{array}{c} R \\ | \\ O-OH \end{array} \right]$ representa el complejo intermedio que, en lo sucesivo representaremos por A, a fin de simplificar.

3ª Etapa: epoxidación de la olefina.



De estas tres reacciones, la primera, parece deducirse que debe ser muy rápida, prácticamente instantánea, asegurando que el ión metálico se encontrará siempre en su estado de oxidación superior, en presencia del hidroperóxido; la segunda, como todas las formadoras de complejos intermedios, debe ser una reacción reversible con constantes específicas de velocidad K_2 y K'_2 , pues parte de los iones metálicos pequeños y de elevada carga serán solicitados por otras nubes electrónicas; en cuanto a la tercera, con heterólisis controlante, resultará prácticamente irreversible, pudiendo representarse su constante específica de velocidad por K_3 .

VI.2.1.- Velocidad de reacción

Teniendo en cuenta las características apuntadas en las reacciones elementales $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$ y $\langle 3 \rangle$, se tendrá:

$$[M_0] = [M] + [A] \quad \therefore \quad [M] = [M_0] - [A] \quad [1]$$

es decir, la concentración de catalizador en cada instante, es igual a la inicial menos la concentración del complejo intermedio que, también lo implica.

$$r_2 = K_2 [M] [RO_2H] - K'_2 [A] \quad [2]$$

$$r_3 = K_3 [A] [OL] \quad [3]$$

Ahora bien, teniendo presente la secuencia de reacciones (2) y (3) se comprende resulta lógico establecer la condición de "cuasi-estacionariedad" para el complejo intermedio A, es decir, admitir la constancia de su concentración con el tiempo:

$$\frac{d[A]}{dt} = r_2 - r_3 = 0 \quad \therefore \quad r_2 = r_3 \quad [4]$$

Sustituyendo el valor de la concentración $[M]$, [1], en la expresión de r_2 , [2]; y las de r_2 y r_3 [2] y [3], en la expresión [4], se tendrá:

$$K_2 [M_0] [RO_2H] - K_2 [A] [RO_2H] - K'_2 [A] = K_3 [A] [OL] \quad \therefore$$

$$\therefore [A] = \frac{K_2 [M_0] [RO_2H]}{K'_2 + K_2 [RO_2H] + K_3 [OL]} \quad [5]$$

ecuación representativa de la concentración "cuasi-estacionaria" del complejo intermedio A.

Por consiguiente, puesto que la velocidad de formación del epóxido, coincide con la correspondiente a la reacción elemental (3), única que lo produce de las ecuaciones [3] y [5], se deduce:

$$r = \frac{d[EPOX]}{dt} = r_3 = \frac{dX}{dt} = \frac{K_2 K_3 [M_0] [RO_2H] [OL]}{K'_2 + K_2 [RO_2H] + K_3 [OL]} \quad [6]$$

expresión de la velocidad de formación del epóxido X, en función de la concentración inicial de catalizador y de las concentraciones de olefina e hidroperóxido en cada momento.

Definiendo las selectividades de formación de epóxido respecto a los dos reaccionantes, olefina e hidroperóxido, del siguiente modo:

$$S_1 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Olefina consumida}} \quad \text{y} \quad S_2 = \frac{\text{Epóxido formado}}{\text{Hidroperóxido consumido}}$$

y representando por C_1 y C_2 las concentraciones iniciales de olefina e hidroperóxido respectivamente, se tendrá:

$$S_1 = \frac{X}{C_1 - [OL]} \quad \therefore \quad [OL] = C_1 - \frac{X}{S_1} \quad [7]$$

$$S_2 = \frac{X}{C_2 - [RO_2H]} \quad \therefore \quad [RO_2H] = C_2 - \frac{X}{S_2} \quad [8]$$

Pudiendo sustituirse las concentraciones de olefina e hidroperóxido que figuran en la ecuación de velocidad [6] por sus expresiones [7] y [8] en función de las selectividades, sus concentraciones iniciales y la concentración de epóxido en cada momento:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{K_2 K_3 [M_0] \left(C_2 - \frac{X}{S_2}\right) \left(C_1 - \frac{X}{S_1}\right)}{K'_2 + K_2 \left(C_2 - \frac{X}{S_2}\right) + K_3 \left(C_1 - \frac{X}{S_1}\right)} =$$

$$= \frac{K_2 K_3 [M_0] C_1 C_2 - K_2 K_3 [M_0] \left(\frac{C_1}{S_2} - \frac{C_2}{S_1}\right) X + \frac{K_2 K_3 [M_0]}{S_1 S_2} X^2}{(K'_2 + K_2 C_2 + K_3 C_1) - \left(\frac{K_2}{S_2} + \frac{K_3}{S_1}\right) X} \quad [9]$$

ecuación diferencial ordinaria lineal de primer orden, para la que se cumple a condición límite evidente:

$$t = 0 \quad ; \quad X = 0 \quad [10]$$

que permitirá evaluar la constante de integración.

Integrando la ecuación [9], (31), se llega a la expresión:

$$t = \frac{1}{S_1 C_1 - S_2 C_2} \cdot \frac{K_2 S_1^2 C_1 + K_2 S_2^2 C_2 - (K_2 C_2 + K_3 C_1) S_1 S_2 - 2K'_2 S_1 S_2}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot$$

$$\ln \frac{S_1 C_1 (X - S_2 C_2)}{S_2 C_2 (X - S_1 C_1)} - \frac{K_2 S_1 + K_3 S_2}{2K_2 K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{X^2 - (S_1 C_1 + S_2 C_2) X + S_1 S_2 C_1 C_2}{S_1 S_2 C_1 C_2} \quad [11]$$

que permite el cálculo del tiempo t , necesario para alcanzar una cierta concentración de epóxido X , a una temperatura dada, de la que dependerán K_2 , K'_2 , K_3 , S_1 y S_2 , cuando se parte de concentraciones iniciales de olefina C_1 , hidroperóxido C_2 y

catalizador $[M_0]$, determinadas.

VI.2.2.- Generalización para una relación n entre las concentraciones de olefina e hidroperóxido.

Supondremos la siguiente relación entre las concentraciones de partida de olefina e hidroperóxido, $C_1 = nC_2 = C_0$. Teniendo en cuenta las pequeñas concentraciones de catalizador utilizadas, con respecto a las de los reaccionantes, y las tres reacciones elementales $\langle 1 \rangle$, $\langle 2 \rangle$ y $\langle 3 \rangle$, podrán aceptarse muy aproximadamente que también se verifica $S_1 = S_2 = S$, es decir, que ambas selectividades coinciden prácticamente. En estas condiciones, la ecuación [11], apéndice IX.4, se simplifica a:

$$t = \frac{S(K_2 - K_3) - 2 \left(\frac{n}{n-1} \right) \frac{S}{C_0} K'_2}{2K_2K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{nSC_0 \left(\frac{X}{SC_0} - \frac{1}{n} \right)}{SC_0 \left(\frac{X}{SC_0} - 1 \right)} - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3 [M_0]} \cdot \ln \frac{S^2 C_0^2 \left(1 - \frac{X}{SC_0} \right) \left(\frac{1}{n} - \frac{X}{SC_0} \right)}{\frac{S^2 C_0^2}{n}} \quad [12]$$

y si se representan las siguientes variables y parámetros:

$$t' = \frac{t}{SC_0} \quad ; \quad X' = \frac{X}{SC_0} \quad [13]$$

$$B(1) = \frac{C_0(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K'_2}{4K_2K_3 [M_0]} \cdot \frac{1}{C_0^2}; \quad B(2) = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3 [M_0]} \cdot \frac{1}{C_0} \quad [14]$$

la ecuación [12] toma la forma normalizada:

$$t' = B(1) \ln \left[\frac{n\left(\frac{1}{n} - x'\right)}{(1-x')} \right]^2 - B(2) \ln \left[n(1-x')\left(\frac{1}{n} - x'\right) \right]^2 \quad [15]$$

Dado el significado de las constantes implicadas en el parámetro B(2), ecuación [14], para cada temperatura, éste puede expresarse también así:

$$B(2) = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3 \cdot C_0} \cdot \frac{1}{[M_0]} = K \cdot \frac{1}{[M_0]} \quad [16]$$

En esta ecuación [16], los valores de B(2) representados frente a los de $[M_0]$, en papel doble logarítmico, deben conducir a una recta de pendiente negativa unidad. Por tanto, este parámetro B(2), servirá, también, para comprobar el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético que aquí se propone.

VI.2.3.- Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético

i) Catalizador: acetil-acetonato de molibdeno. Concentraciones:
 $(2,53 \cdot 10^{-3})$ y $(3,17 \cdot 10^{-3})$ M. Temperatura: 100°C.

Los datos experimentales correspondientes se resumen en las Tablas V.17 y V.19. Las Tablas VI.7 y VI.8, producidas por el computador, implican los siguientes valores:

- Columnas 1^a y 4^a: encabezadas respectivamente por las variables t' y X' , [13], agrupan las parejas de valores experimentales de estas variables que se introducen como datos en un programa de cálculo (versión Fortran F-4, apéndice IX.5), para poder determinar por análisis de regresión no lineal, los valores de los parámetros de reacción $B(1)$ y $B(2)$ de la ecuación [15].

- Columna 2^a: encabezada por $t'_{(calc)}$ agrupa los valores de la variable t' , calculados por el computador, mediante la ecuación [15] y los parámetros $B(1)$ y $B(2)$, previamente determinados, para cada uno de los valores de X' de la 4^a columna.

- Columna 3^a: encabezada por la diferencia $(t' - t'_{(calc)})$, agrupa las diferencias entre los valores de la variable t' observada y calculada.

También se indican en estas Tablas, los valores característicos del programa de regresión ϕ , $\phi_{crit.}$ y λ , que sirven como criterio para juzgar sobre la validez del modelo. Siempre

TABLA VI.7.

GAMMA EPSILON TEST

N # 7 K # 2 P # C M # 1
FF # 0.410E 01 T # 0.200E 01 E # C.500E-04 TAU # 0.100E-02

2 4< PARAMEPEPS -C.25976563E 02 0.17672287E 02 (X')
(t') CBS (t'cal) PREC (t'cal) DIFF
0.0 0.20813386E-04 -0.20813386E-04 0.0
0.34355588E 02 0.21736385E 02 0.26195984E 01 0.13336992E 01
0.85890198E 02 0.10976778E 03 -0.23977579E 02 0.21644257E 01
0.17306819E 03 0.11768573E 03 -0.14617508E 02 0.22331400E 01
0.12024629E 03 0.12184578E 03 -0.15994729E 01 0.22674959E 01
0.13742425E 03 0.12659655E 03 0.13827332E 02 0.23052853E 01
0.15460729E 03 0.13062593E 03 0.23966370E 02 0.23362053E 01

PHI S E LAMBDA ESTIMATED PARTIALS USEC
0.14848475E 04 0.17222803E 02 0.100E-02

PTP INVERSE
1 0.42170621E-01 0.38945470E-01
2 0.38545485E-01 0.66824128E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX
1 1.0000 0.7336
2 0.7336 1.0000

STC CNE - PARAMETER SUPPORT PLANE
FFPCR LOWER UPPER LOWER UPPER
1 0.35318393E 01 -0.33054230E 02 -0.18898380E 02 -0.35985901E 02 -0.15967213E 02
2 0.44547424E 01 0.67626021E 01 0.26581772E 02 0.50723724E 01 0.30272232E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.38606035E 04

PARA LOWER D LOWER PHI UPPER B UPPER PHI
1 -0.22821273E 02 0.38664180E 04 -0.19176095E 02 0.38606050E 04
2 0.56095663E 01 0.39484016E 04 0.25833328E 02 0.38606033E 04

TABLA VI. 8

N #.	7	K #	2	P #	0	M #	1	T #	0.209E 01	E #	0.503E-04	TAU #	0.100E-02
FF #	0.40CE 01												

Z	I<	C	PARAMETERS	-C.2927365E C2	0.25515320E J2	(t')	OPS	(t'cal)	PRED	(t'-t'cal)	DIFF	(X')
			0.0					0.2612538E-04		-0.2612538E-04	J.C	
			0.15C3590E C2					0.7601824E 01		0.7437974E 01	J..264700C0E 00	
			0.30C756CE C2					0.2107534E 01		0.9000351CE 01	J..88914956E C0	
			0.4511945F C2					0.61054474E 02		-C.15934982E 02	J..14110298E 01	
			0.6015935E C2					0.78705536E 02		-C.18546143E 02	J..16167793E C1	
			0.90239CE C2					0.55164063E 02		-C.85249725E C1	J..18372593E C1	
			0.1353569F C3					0.10657736E 03		0.28781326E 02	J..19106598E 01	

			PHI	S F	LAMBDA	ESTIMATED PARTIALS USED
			0.1642222E 04	0.18123C53E 02	C.1C0E-J3	

PTP INVERSE					
1	0.5988923JF-C1	-0.14571130E-C1			
2	-0.14571134F-C1	0.24915589E-01			

PARAMETER CORRELATION MATRIX					
1	1.0000	-0.3772			
2	-0.3772	1.0000			

STC	CNE - PARAMETER	UPPER	LOWER	SUPPORT PLANE
ERRCH				
1	0.44351708E C1	-0.28143875E 02	-0.20403320E 02	-J..41818054E C2
2	0.286C6590E C1	0.15793930E 02	0.31236694E 02	J..17424042E 02
				O.33606583E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL #	C.4265PC08E 04				
----------------	----------------	--	--	--	--

PAKA	LOWER R	LOWER PHI	UPPER R	UPPER PHI
1	-0.40754C89F C2	0.42663750E 04	-0.17766754E 02	J..42697969E 04
2	0.18345139F C2	0.42691211E 04	C.32688828E 02	J..42697930E C4

que resulte $\phi < \phi_{(\text{crít.})}$ y $\lambda < 1$, la ecuación [15] propuesta, será la expresión de un modelo aceptable.

En la Tabla VI.9, se expresan los valores de los parámetros B(1) y B(2) correspondientes a los dos experimentos.

TABLA VI.9

Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C, variando la concentración de acetil-acetonato de molibdeno. $n = 0,32676$.

M_0 mol/litro	B(1)	B(2)
$2,53 \cdot 10^{-3}$	-29,273	25,515
$3,17 \cdot 10^{-3}$	-25,976	17,672

En la figura VI.14, se representan los valores de B(2) en ordenadas frente a los correspondientes a la concentración inicial de catalizador en abscisas en papel doble logarítmico. De acuerdo con lo predicho en la ecuación [16], los puntos se alinean sobre una recta de pendiente negativa aproximadamente igual a la unidad.

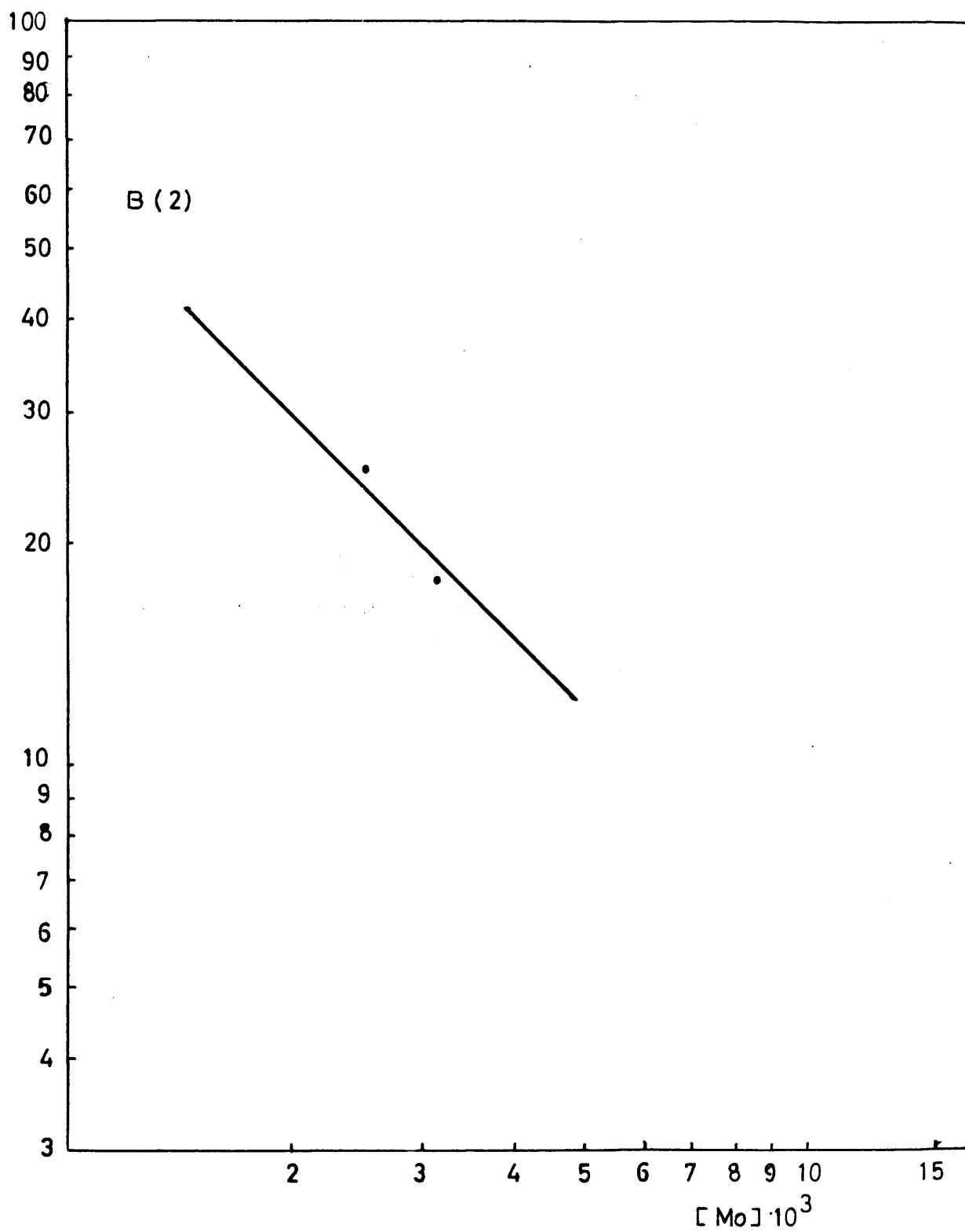


Figura .VI.14

Epoxidacion del T.O.G. con I.P.B.H.P. a 100 °C,
variando la concentracion de A.A.Mo.
($n = 0,3267$)

ii) Catalizador: acetil-acetonato de molibdeno. Concentraciones:
(2,73.10⁻³) y (3,43.10⁻³) M. Temperatura: 100°C.

Los datos experimentales correspondientes se resumen en las Tablas V.18 y V.20.

Las Tablas VI.10 y VI.11, producidas por el computador, engloban todos los datos indicados en i).

En la Tabla VI.12 figuran los valores de los parámetros B(1) y B(2) de los dos experimentos.

TABLA VI.12

Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 100°C, variando la concentración de acetil-acetonato de molibdeno. $n = 0,26676$.

M_0 mol/litro	B(1)	B(2)
$2,73 \cdot 10^{-3}$	-49,993	32,973
$3,43 \cdot 10^{-3}$	-32,639	25,587

TABLA VI.10.

GAMMA EPSILON TEST

N # 10 K # 2 P # 0 M # 1
FF # 0.400E 01 T # 0.200E 01 E # 0.500E-04 TAU # 0.100E-02

Z 5C PARAMETERS -C.49993C73E C2 0.32973846E 02

(X')

(t')	DES	(t'cal)	PHFD	(t'-t'cal)	DIFF
C.0	-0.47473889E-03	0.47473889E-03			J.0
0.15309159E 02	-0.4851C437E 01	0.20160233E 02			J.66559994E C0
0.30618500E 02	0.22643341E 02	-0.20248433E 01			J.13165558E C1
C.4858554E 02	0.7105C757E 02	-0.22061203E 02			J.15709951E C1
0.61237C00E 02	0.82986564E 02	-0.21759984E 02			J.16606998E C1
0.76546188E 02	0.51975565E 02	-0.15433777E C2			J.17298994E C1
0.9185549E 02	0.54625257E 02	-0.27737579E 01			J.17504597E C1
0.10716469E 03	0.10175552E 03	C.52691711E 01			J.18064995E C1
0.12247400E 03	0.10565821E 03	0.16775787E 02			J.18370941E C1
0.13778319E 03	0.11182664E C3	0.25954544E 02			J.18851995E 01

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI	S E	LAMBDA
0.26005151E 04	0.18029541E 02	0.1CCE 00

PTP INVERSE

1	0.11317551E C0	-0.27146E35E-02
2	-0.27146E24E-02	0.25566452E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1	1.0000	-0.0505
2	-0.0505	1.0000

STC

ERROR

1	0.60654202F 01	-0.62123901E 02
2	0.26822373E 01	0.27208160E 02

CAE - PARAMETER

LOWER UPPER

1	-0.62123901E 02	-0.37862228E 02
2	0.27208160E 02	0.38739517E 02

SUPPORT PLANE

LOWER UPPER

1	-0.67148666E 02	-0.32837479E 02
2	0.24819946E 02	0.41127731E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # C.52010273E C4

PARA

1	-0.66668121E 02	0.52009922E 04
2	0.25017441E 02	0.51958398E 04

UPPER B

1	-0.33317780E 02	-0.40936188E 02
2	0.40936188E 02	0.52010234E C4

UPPER PHI

1	0.52010234E 04	0.52010234E C4
2	0.52010234E C4	0.52010234E C4

TABLA VI.11.

N # 10 K A 2 P # 0 M # 1
FF # C.40CE 01 T # 0.20E 01 E # C.500E-04 TAU # 0.100E-02

8 8< PARAMETERS -0.32639832E 02 0.25587341E 02

(t')	DES	(t'cal)	PRED	(t'-t'cal)	DIFF	(X')
0.0		-0.25317739E-03	0.23317739E-03	0.23317739E-03	0.23317739E-03	0.0
0.15842755E 02		0.27118225E 01	0.27118225E 01	0.13130977E 02	0.13130977E 02	0.25839999E 00
0.21685659E 02		0.57762054E 02	0.57762054E 02	-0.26076355E 02	-0.26076355E 02	0.16019993E 01
0.47528488E 02		0.82177563E 02	0.82177563E 02	-0.24649475E 02	-0.24649475E 02	0.19169998E 01
0.63371359E 02		0.18453805E 02	0.18453805E 02	-0.25122406E 02	-0.25122406E 02	0.19561996E 01
0.79214184E 02		0.54042084E 02	0.54042084E 02	-0.14827893E 02	-0.14827893E 02	0.20642990E 01
0.95056552E 02		0.56277151E 02	0.56277151E 02	-0.12201995E 01	-0.12201995E 01	0.20912591E 01
0.11085289E 02		0.58921585E 02	0.58921585E 02	0.11972305E 02	0.11972305E 02	0.21228591E 01
0.12674269E 03		0.1053489E 03	0.1053489E 03	0.25807803E 02	0.25807803E 02	0.21466959E 01
0.14258559E 03		0.59883514E 02	0.59883514E 02	0.42702372E 02	0.42702372E 02	0.21342993E 01

ESTIMATED PARTIALS USED

PHI S E LAMBDA
0.55383164E 04 0.26311401E 02 0.100E-01

PTP INVERSE

1 0.31893224E-01 0.24841875E-02
2 0.24441873E-02 0.27911257E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1 1.0000 C.0833
2 0.0833 1.0000

STC	EFRCR	LOWER	UPPER	SUPPORT PLANE	UPPER
1	0.46588745E 01	-0.42037567E 02	-0.23242081E 02	-0.45930252E 02	-0.19349396E 02
2	0.43957567E 01	0.16755822E 02	0.34378845E 02	0.13154263E 02	0.38020416E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # C.11076633E 05

PAKA	LOWER R	LOWER PHI	UPPER R	UPPER PHI
1	-0.45612869E 02	0.11374570E 05	-0.19658313E 02	0.11076637E 05
2	0.13758514E 02	0.11072242E 05	0.27427917E 02	0.11076629E 05

En la figura VI.15, se ha llevado a cabo la representación prevista por la ecuación [16], obteniéndose una recta de pendiente negativa la unidad.

iii) Catalizador: acetil-acetonato de molibdeno. Concentraciones: (2,56.10⁻³) y (3,13.10⁻³) M. Temperatura: 90°C.

Los datos experimentales correspondientes se resumen en las Tablas V.21 y V.23.

En las Tablas VI.13 y VI.14, producidas por el computador, se representan los datos presentados en i).

En la Tabla VI.15, se resumen los parámetros B(1) y B(2) de los dos experimentos.

TABLA VI.15

Epoxidación del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno a 90°C, variando la concentración de acetil-acetonato de molibdeno. $n = 0,32676$.

ξ		
M_0 mol/litro	B(1)	B(2)
$2,56 \cdot 10^{-3}$	-36,609	34,977
$3,13 \cdot 10^{-3}$	-35,075	31,397

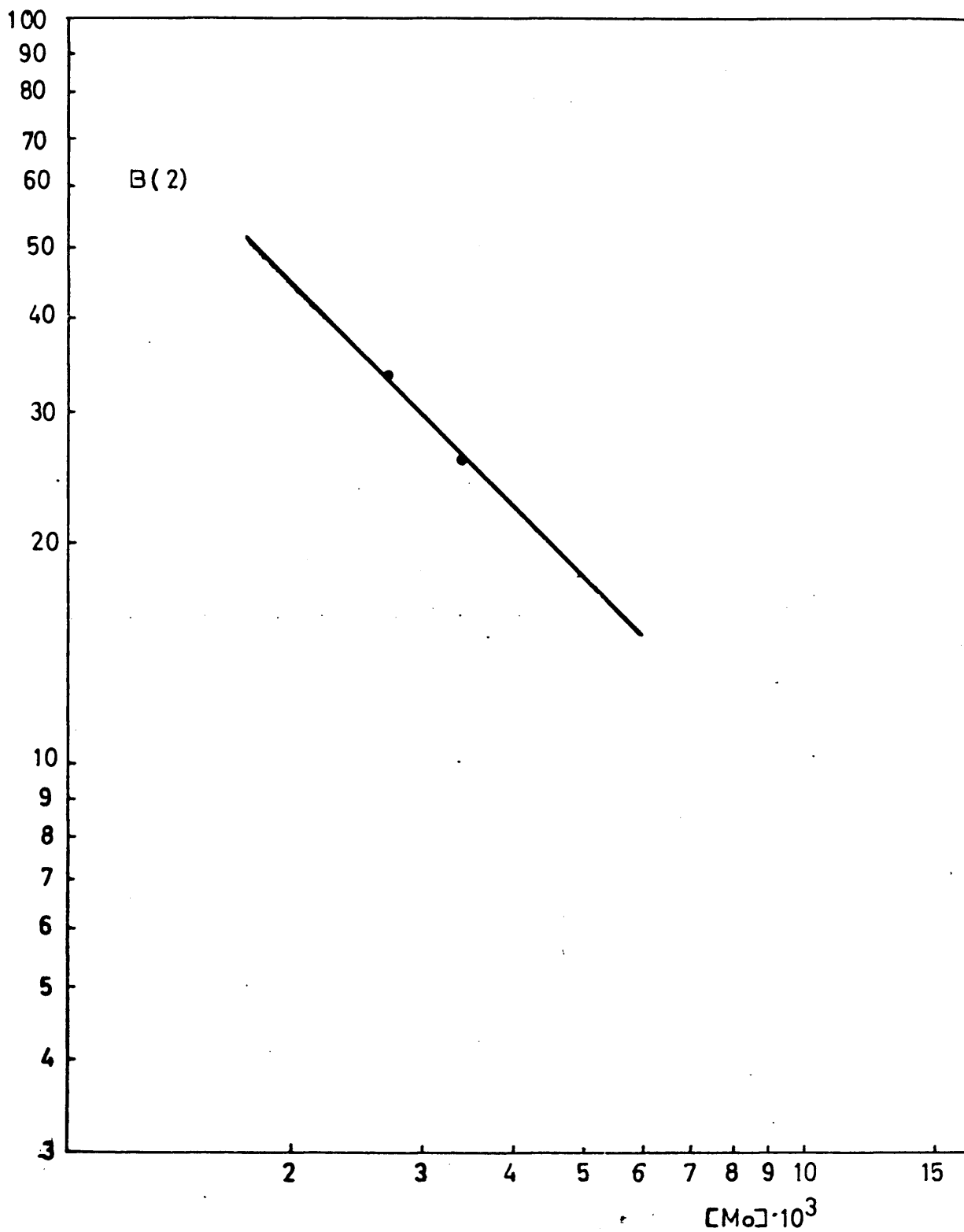


Figura .VI.15

Epoxidacion del T.O. G. con I.B.H.P. a 100 °C
variando la concentracion de A.A.Mo.
(n= 0 2667)

TABLA VI.13.

GAMMA EPSILON TEST

N # 8 K # 2 P # C M # 1
FF # 0.40E 01 T # 0.20E 01 E # 0.50E-04 TAU # 0.10E-02

Σ 4< PARAMETERS -0.36605879E 02 0.34977280E 02

(t')	CPS	(t'cal)	PPED	(t'cal)	DIFF	(X')
0.0	0.34135403E-04	-0.34135403E-04	0.0	0.34135403E-04	0.0	0.0
0.1186601E 02	0.27629590E 02	0.27629590E 02	0.35566101E 01	0.35566101E 01	0.0	0.58754958E 00
0.46775852E 02	0.43354248E 02	0.43354248E 02	0.34256439E 01	0.34256439E 01	0.0	0.10129395E 01
0.62773251E 02	0.76614487E 02	0.76614487E 02	-0.14241196E 02	-0.14241196E 02	0.0	0.12148153E 01
0.77566598E 02	0.96240051E 02	0.96240051E 02	-0.12273453E 02	-0.12273453E 02	0.0	0.14595259E 01
0.93555811E 02	0.9838887E 02	0.9838887E 02	-0.52789764E 01	-0.52789764E 01	0.0	0.15468453E 01
0.10915200E 03	0.10328054E 03	0.10328054E 03	0.58726196E 01	0.58726196E 01	0.0	0.15905094E 01
0.12474601E 03	0.10733856E 03	0.10733856E 03	0.17408035E 02	0.17408035E 02	0.0	0.16294954E 01

PHI S E ESTIMATED PARTIALS USED
0.74322827E 03 0.11125751E 02 0.103E-01 LAMBDA

PTP INVERSE

1 0.60820401E-01 -0.25113834E-01
2 -0.35113841E-01 0.28422885E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1 1.0000 -0.8445
2 -0.8445 1.0000

B STC
1 0.27447558E 01
2 0.18764009E 01

CNE - PARAMETER
LOWER UPPER

1 0.42055457E 02 -0.31120285E 02
2 0.31224472E 02 0.38730072E 02

SUPPORT PLANE
LOWER UPPER

1 -0.4437322E 02 -0.28846420E 02
2 0.29670013E 02 0.40284531E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # (.17341590E 04

PARA

1 LCWEP R LCWEP PHI
2 -0.40481415E 02 0.17342234E 04

UPPER B

UPPER PHI

1 0.17342234E 04 -0.22738739E 02
2 0.32259725E 02 0.17341611E 04

UPPER B

UPPER PHI

TABLA VI.14.

N # 10 K # 2 T # P # O M # 1 TAU # 0.100E-02
 FF # 0.400E 01 E # 0.500E-04

5C PARAMETERS -0.35075119F 02 0.3137873E 02
 (t') OBS (t'cal) PRED (t'-t'cal) DIFF (X')

0.0	0.31656778E-04	-0.31696778E-04	0.0
0.16054398E 02	0.13462601E 02	0.25917969E 01	0.36282998E 00
0.3210P807E 02	0.239595956E 02	0.81129303E 01	0.10175295E 01
0.48162300E 02	0.74235886E 02	-0.26072586E 02	0.13567255E 01
0.64217789E 02	0.08595136E 02	-0.24331349E 02	0.15412157E 01
0.80272186E 02	0.57671829E 02	-0.17399643E 02	0.16295195E 01
0.96321631E 02	0.10218347E 03	-0.58567813E 01	0.16722258E 01
0.11238109E 03	0.10605618E 03	0.62249354E 01	0.17091900E 01
0.12043559E 03	0.11064586E 03	0.17789734E 02	0.17499254E 01
0.14449010E 03	0.11316357E 03	0.31326523E 02	0.17724094E 01

ESTIMATED PARTIALS USED

LAMBDA
0.100E-02

S E

PHI
0.30216455E 04 0.19434647E 02

PTP INVERSE

1 0.32641057E-01 -0.14479186E-01
 2 -0.14479186E-01 0.15044757E-01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

1 1.0000 -0.6534
 2 -0.6534 1.0000

STD
 1 0.35111247E 01 -0.42097565E 02 -0.28052658E 02
 2 0.23837596E 01 0.26630264E 02 0.36165466E 02

SUPPORT PLANE
 LOWER
 -0.45006303E 02 -0.25143075E 02
 0.24655457E 02 0.38140274E 02

NONLINEAR CONFIDENCE LIMITS

PHI CRITICAL # 0.60432891E 04

PARA
 1 -0.42278366E 02 0.60468008E 04 -0.27891846E 02
 2 0.26463730E 02 0.60425577E 04 0.36334625E 02

UPPER PHI

0.60432969E 04
 0.60432930E 04

En la figura VI.16, se ha efectuado la representación que preconiza la ecuación [16], que de nuevo resulta satisfecha con gran aproximación.

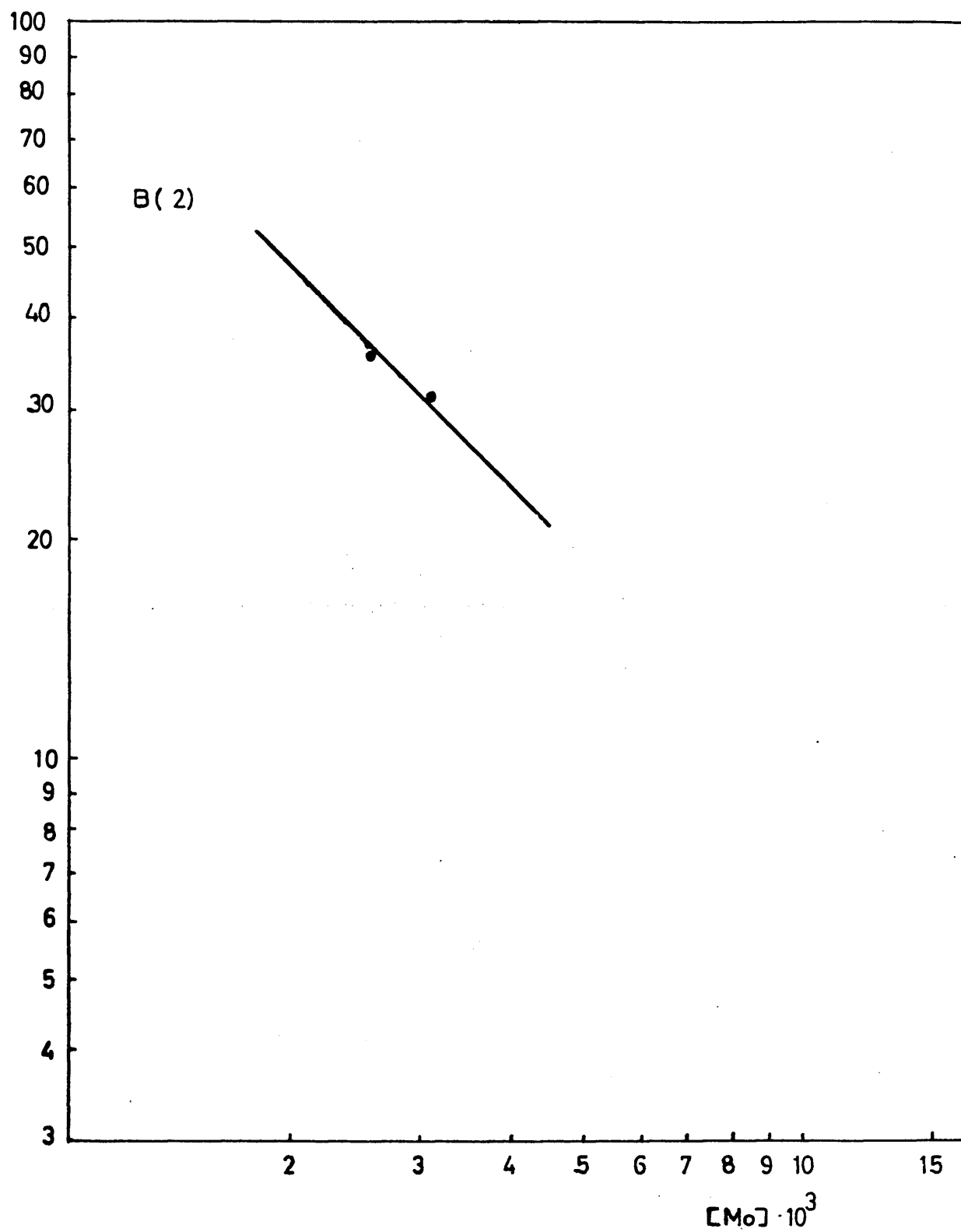


Figura VI .16

Epoxidacion del T.O.G. con I.P.B.H.P. a 90°C ,
variando la concentracion de AA.Mo.
($n = 0,3267$)

VII.- CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

12.- Mediante el método "*Simplex*" de optimación, se consiguió llegar rápidamente a una zona de óptimo para unos valores de las variables estudiadas de:

Temperatura : 95°C

Relación molar catalizador/hidroperóxido: $2,22 \cdot 10^{-3}$

Relación molar ester/hidroperóxido : 0,296

Rendimiento en epóxido : 193%

La aplicación del método de optimación "*Box-Wilson*", realizado sobre el punto de mejor rendimiento alcanzado en el proceso de optimación "*Simplex*", permitió salir de la zona cuasi-estacionaria que se había alcanzado, así como estudiar la influencia de las distintas variables elegidas sobre la función objetivo, en nuestro caso el rendimiento en epóxido.

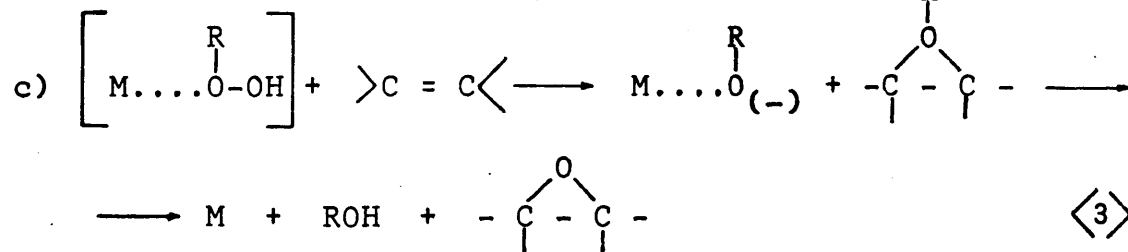
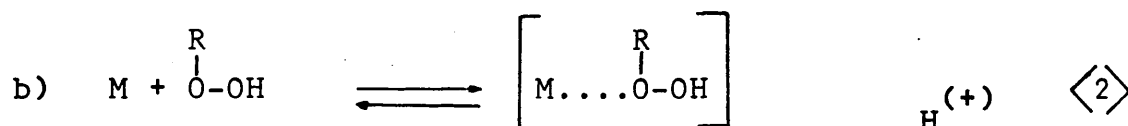
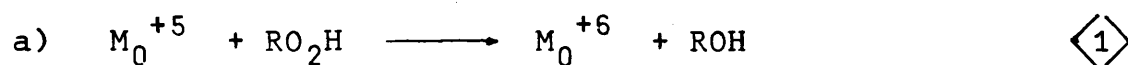
Los valores de las variables para la zona de máximo rendimiento fueron:

Razón molar catalizador/hidroperóxido: $1,87 \cdot 10^{-3}$

Razón molar ester/hidroperóxido : 0,212

Rendimiento en epóxido : 225,4%

2^a.- La formación del epóxido de trioleato de glicerilo por reacción del trioleato de glicerilo con hidroperóxido de isopropil-benceno en fase líquida, catalizada por acetil-acetona to de molibdeno, se ha conseguido interpretar mediante un mecanismo que implica tres reacciones elementales:



3^a.- Para el mecanismo de epoxidación indicado, se ha deducido la siguiente ecuación de velocidad:

$$r = \frac{d[Epo]}{dt} = \frac{dX}{dt} = \frac{K_2 K_3 [M_0] [RO_2H] [OL]}{K'_2 + K_2 [RO_2H] + K_3 [OL]}$$

conducido a una ecuación general que permite calcular el tiempo de reacción necesario para alcanzar una cierta concentración de epóxido, en función de la temperatura, de las selectividades respecto a la olefina y al hidroperóxido, y de las concentraciones iniciales de catalizador, olefina e hidroperóxido:

$$t' = B(1) \ln \left[\frac{n \left(\frac{1}{n} - X' \right)}{(1 - X')} \right]^2 - B(2) \ln \left[n (1 - X') \left(\frac{1}{n} - X' \right) \right]^2$$

en la que $t' = \frac{t}{SC_0}$, $X' = \frac{X}{SC_0}$

$$B(1) = \frac{C_0 (K_2 - K_3) - 2 \left(\frac{n}{n-1} \right) K'_2}{4K_2K_3 [M_0]} \cdot \frac{1}{C_0^2}$$

$$B(2) = \frac{K_2 + K_3}{4K_2K_3 [M_0]} \cdot \frac{1}{C_0}$$

Los parámetros B(1) y B(2), han sido determinados mediante un programa de cálculo por regresión no lineal.

52.- La adición de un estabilizador del hidroperóxido, tal como el estearato sódico, aumenta la selectividad de la reacción, por hacer más epoxidante la descomposición del hidroperóxido.

VIII.- RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

1) Estudiar la epoxidación con oxígeno molecular, en disolvente hidroperoxidable, con el fin de conseguir la formación de epóxido en una sola etapa.

2) Investigar la epoxidación de mezclas de ésteres grasos saturados e insaturados, que constituyen los aceites vegetales no comestibles, lo que permitiría su transformación en substratos epoxidados de interés industrial.

IX.- APENDICE

IX.1.- Aparatos, detalles y accesorios

IX.1.1.- Calibrado de los diafragmas medidores

El montaje de los diafragmas medidores de caudal se esquematiza en la figura IX.1.

La pérdida de carga producida por la estrangulación en el diafragma se mide en un manómetro diferencial, la presión post-diafragma en un manómetro de tubo abierto y, la temperatura del fluido, mediante un termómetro.

La aplicación del teorema de Bernouilli entre las secciones anterior y posterior del diafragma, conduce a la ecuación:

$$Q = S_2 \cdot Y \cdot C \cdot \sqrt{\frac{2\alpha g \Delta h}{1-\beta^4}} \quad [1]$$

En donde:

Q = Caudal volumétrico en (m^3 /seg).

S_2 = Sección del diafragma en (m^2).

Y = Factor de expansión del fluido

C = Coeficiente de descarga (caudal/caudal teórico).

α = Relación entre las velocidades medias y eficaz del fluido.

g = Aceleración de la gravedad.

Δh = Diferencia de presión expresada como carga del fluido circulante.

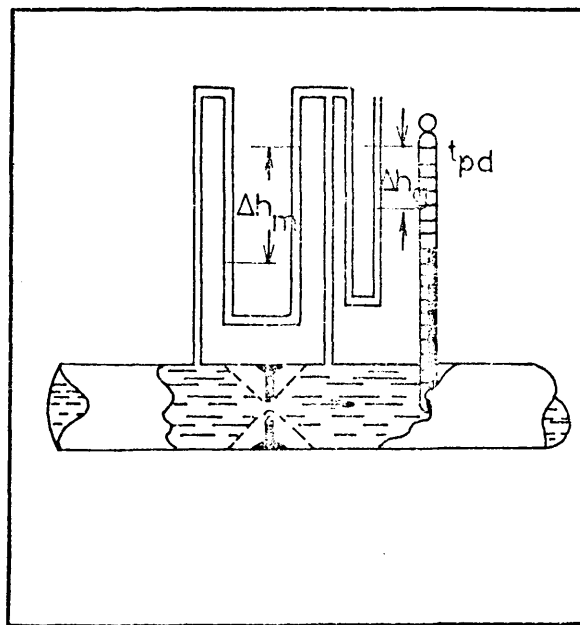


Figura .IX. 1

β = Razón entre las secciones del diafragma y de la conducción.

Al tratarse de un diafragma dado y operar siempre en condiciones turbulentas, se tendrá:

S_2 = Constante, y por consiguiente, β = constante.

Y = Constante.

$Re > 30.000$ C = constante y $\alpha = 1$.

g = Constante.

Con lo cual, la ecuación anterior se simplifica a:

$$Q = K_1 \sqrt{\Delta h} \quad [2]$$

que relaciona el caudal volumétrico con la carga de fluido equivalente a la diferencia de presión producida. Como:

$$P_1 - P_2 = \Delta P = \Delta h_m (\rho_m - \rho_f) \quad [3]$$

se tendrá:

$$\Delta h = \frac{\Delta P}{\rho_f} = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_f} - 1 \right) \quad [4]$$

siendo ρ_m la densidad del fluido manométrico y ρ_f la del fluido que circula. Tratándose de un gas $\rho_m \approx 10^3 \cdot \rho_f$, por lo que, puede despreciarse el término (-1) frente a (ρ_m/ρ_f) . Además, se puede considerar que la densidad del líquido manométrico es prácticamente constante, ya que se encuentra a la temperatura ambiente, cuyas posibles variaciones afectan a dicha densidad en un 1%. Por otro lado, considerando que el gas se comporta como ideal, si se introduce su densidad deducida de la ecuación de los gases perfectos, y si se tiene en cuenta que R es constante, se deduce:

$$Q = K_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{PM/T}} \quad [5]$$

siendo P, la presión absoluta; T, la temperatura (ambas medidas después del diafragma); y M, el peso molecular del fluido que circula.

Por tanto de la ecuación [5],

$$Q \sqrt{\frac{PM}{T}} = K \sqrt{\Delta h_m} \quad [6]$$

o lo que es lo mismo,

$$\log \left[Q \sqrt{\frac{PM}{T}} \right] = \log K + 1/2 \log \Delta h_m \quad [7]$$

Se calibró el diafragma, midiendo los caudales de gas que lo atravesaban por el método de la burbuja, así como las temperaturas y presiones del gas después del diafragma y la diferencia de niveles del líquido manométrico en el manómetro diferencial, y efectuando la representación $Q \sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m en papel doble logarítmico, resultando de acuerdo con la ecuación [7], una recta.

Los resultados del calibrado se resumen en la figura IX.2.

IX.1.2.- Manómetros

Las medidas de presión se realizaron mediante tubos manométricos de vidrio. Como líquido manométrico se utilizó mercurio en los de rama abierta (presiones post-diafragma) y,

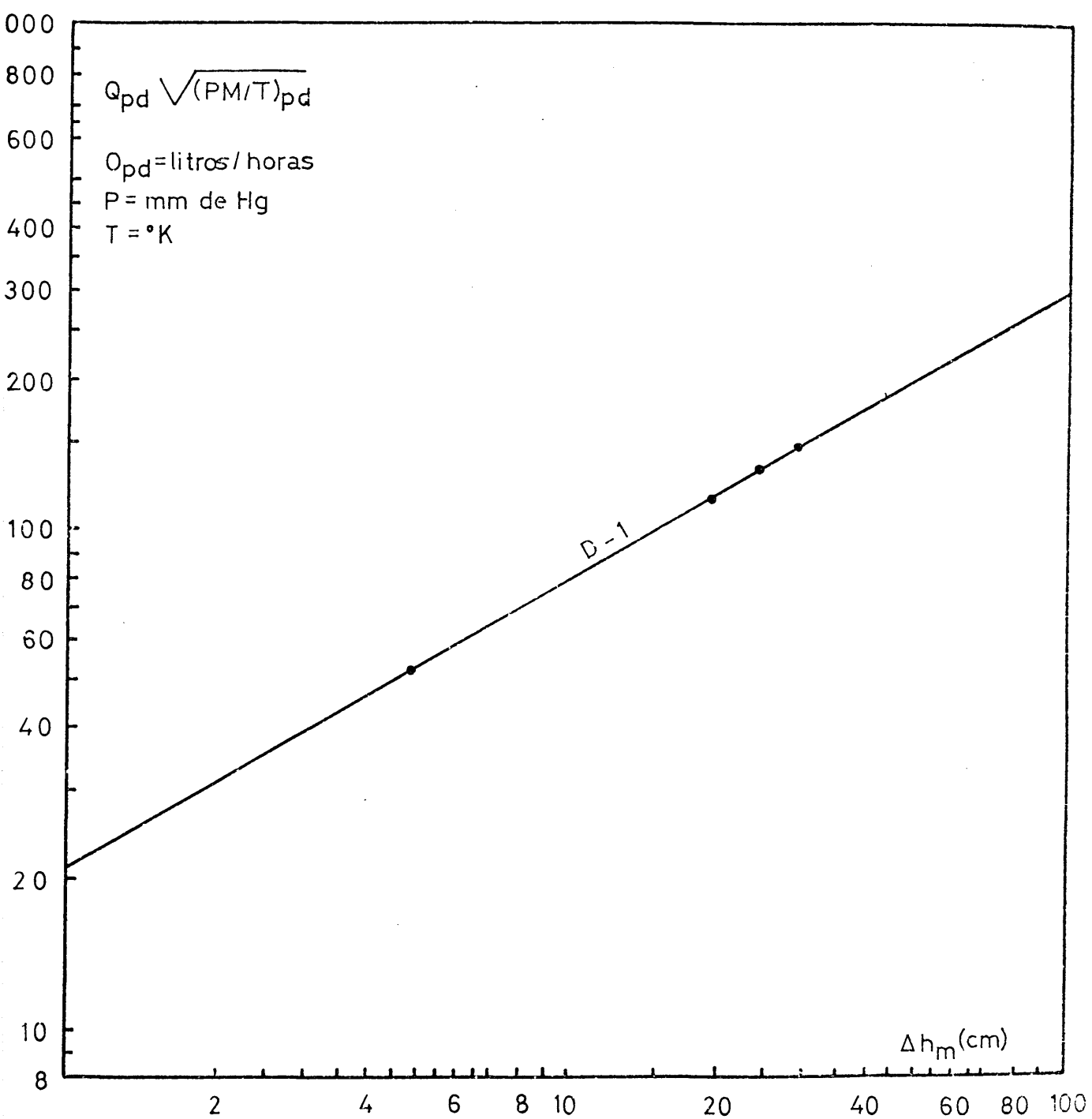


Figura IX.2

agua en los diferenciales.

IX.1.3.- Válvulas

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño especial de nuestro laboratorio. Su eje está formado por dos roscas, de tal forma que, al girar el eje, su avance es la diferencia de pasos de roscas, $7/10$ y $8/10$, es decir, $1/10$ de mm. De esta forma, se regulan caudales pequeños con gran precisión.

IX.1.4.- Aparato utilizado en el análisis del hidroperóxido

El aparato consta en esencia de un matraz de reacción con agitación magnética exterior y con tres bocas, cada una de las cuales tiene las siguientes funciones:

- a) Boca central, esmerilada para la colocación de un refrigerante de reflujo con cabeza colectora de gases.
- b) Boca lateral izquierda, para la entrada de gas inerte por medio de un burbujeador.
- c) Boca lateral derecha, para la colocación de una bureta de valoración.

El aparato está representado en la figura IX.3.

El sistema de flujo de gas inerte está constituido por:

- a) Botella de anhídrido carbónico, con manoreductor, que proporciona el caudal necesario para barrer el oxígeno del matraz de análisis, proporcionando la atmósfera inerte necesaria en la valoración.

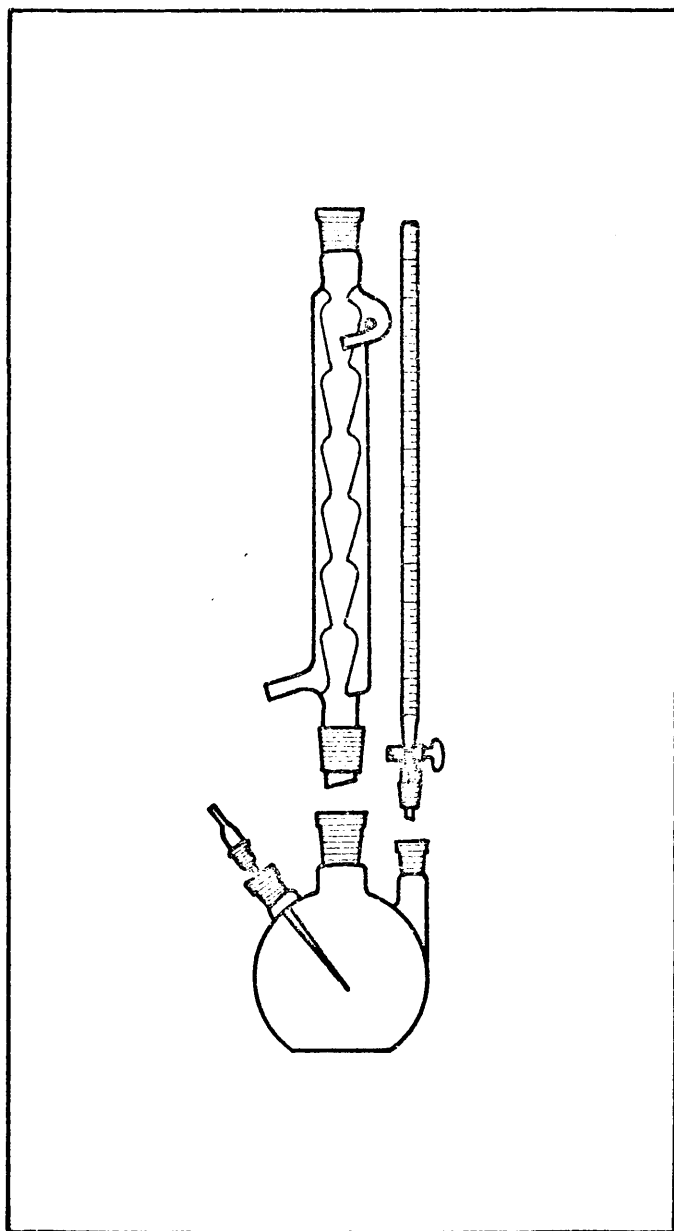


Figura .IX. 3.

b) Sistema de regulación y medida del flujo del anhídrido carbónico. La regulación se consigue con una válvula de aguja, y la medida del caudal mediante el oportuno diafragma.

c) Boquilla burbujeadora de gas inerte, acoplada al matraz de reacción.

IX.1.5.- Aparato utilizado en el análisis del epóxido.

El aparato en esencia consta de las siguientes partes, atendiendo a sus funciones:

a) Un matraz de reacción (de unos 30 ml. de capacidad) con agitación magnética exterior.

b) Una bureta de valoración, del tipo Karl Fischer, la cual mantiene su extremo inferior casi en contacto con la superficie del líquido, pudiendo deslizarse verticalmente por el interior de un anillo-guía de teflón que actúa de cierre del matraz de valoración. Una pequeña abertura en este anillo, permite la salida del aire durante la valoración.

c) Un matraz de 500 ml. que contiene el reactivo de valoración. Este matraz tiene acoplado una pera con pulmón que permite impulsar el reactivo de valoración desde este matraz a la bureta de valoración.

Tanto el recipiente que contiene el reactivo de valoración, como la bureta, llevan acoplados en sus extremos conectados con la atmósfera, sendos tubos rellenos de cloruro cálcico granulado para absorber la humedad, preservando así al reactivo de posibles alteraciones de su composición. Además, y con este mismo objeto, la disolución de ácido bromhídrico se protege de la luz recubriendo el aparato con papel de aluminio. No obstante, y a pesar de estas precauciones, se determinó el factor de la disolución cada vez que ésta hubo de emplearse para

la determinación del grupo epoxi.

IX.1.6.- Termostato del sistema de reacción

En las figuras IX.4, IX.5, IX.6, IX.7 y IX.8, se representa el termostato utilizado en la experimentación, así como el sistema de sujeción de los reactores dentro del termostato.

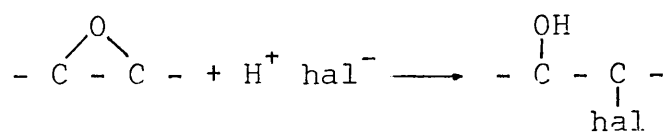
IX.2.- Métodos de análisis

IX.2.1- Determinación del grupo epoxi

En un trabajo anterior desarrollado en nuestro laboratorio (31) se da cuenta detallada de los diversos procedimientos existentes para la determinación del grupo epoxi.

Dado que no existe ningún método universal para la determinación del grupo epoxi, cada epóxido constituirá un problema particular y deberán tenerse en cuenta sus propiedades químicas para elegir el método de análisis más adecuado.

Los métodos que se basan en la apertura del anillo epoxi por halógeno-ácidos, ampliamente utilizados en la bibliografía (37,38) suponen el empleo de ácido clorhídrico, cloruro de piridina, ácido bromhídrico u otros reactivos similares, en diversos disolventes, siendo los más utilizados los métodos que involucran la conversión cuantitativa a la alohidrina:



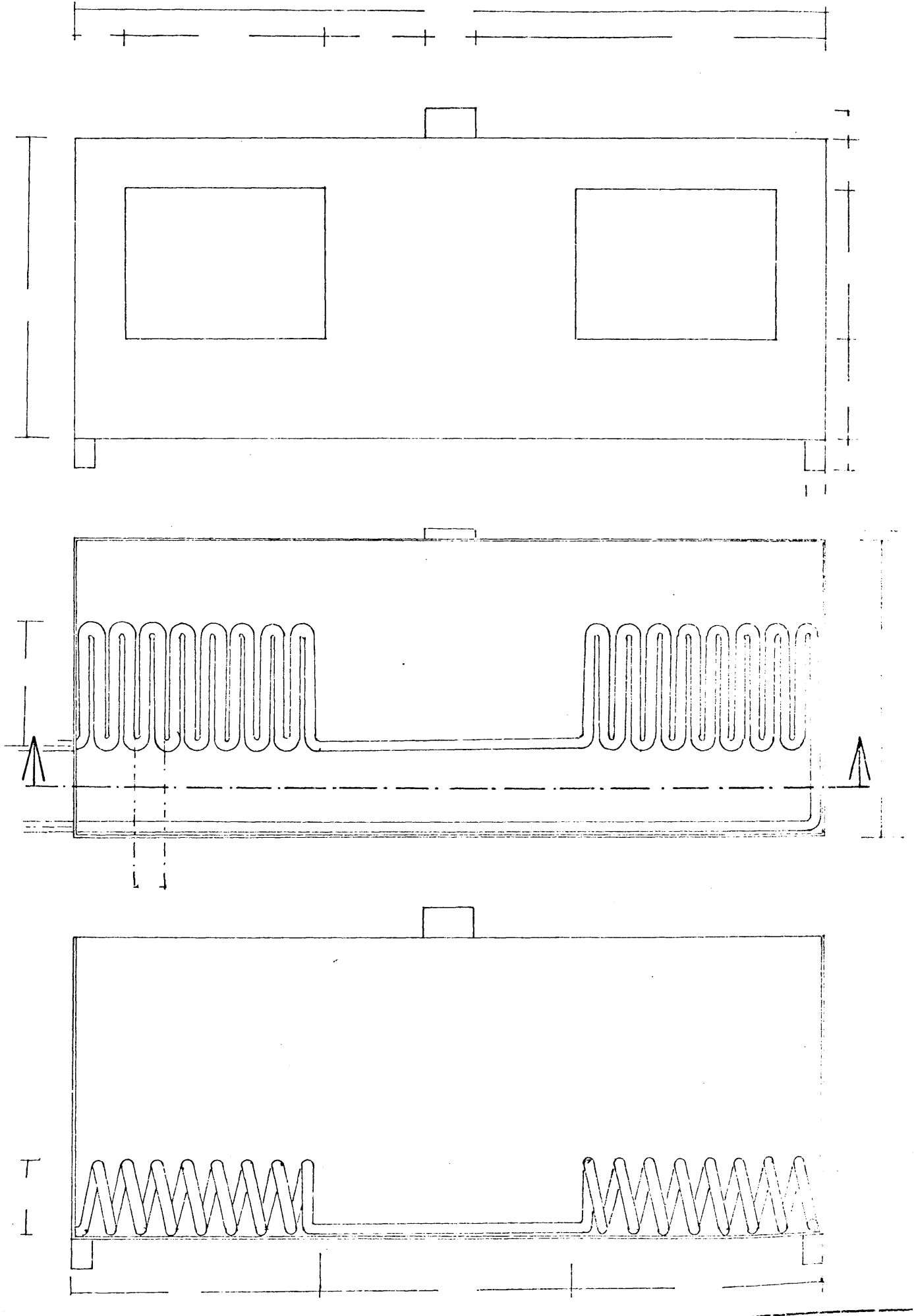


Figura IX.4.

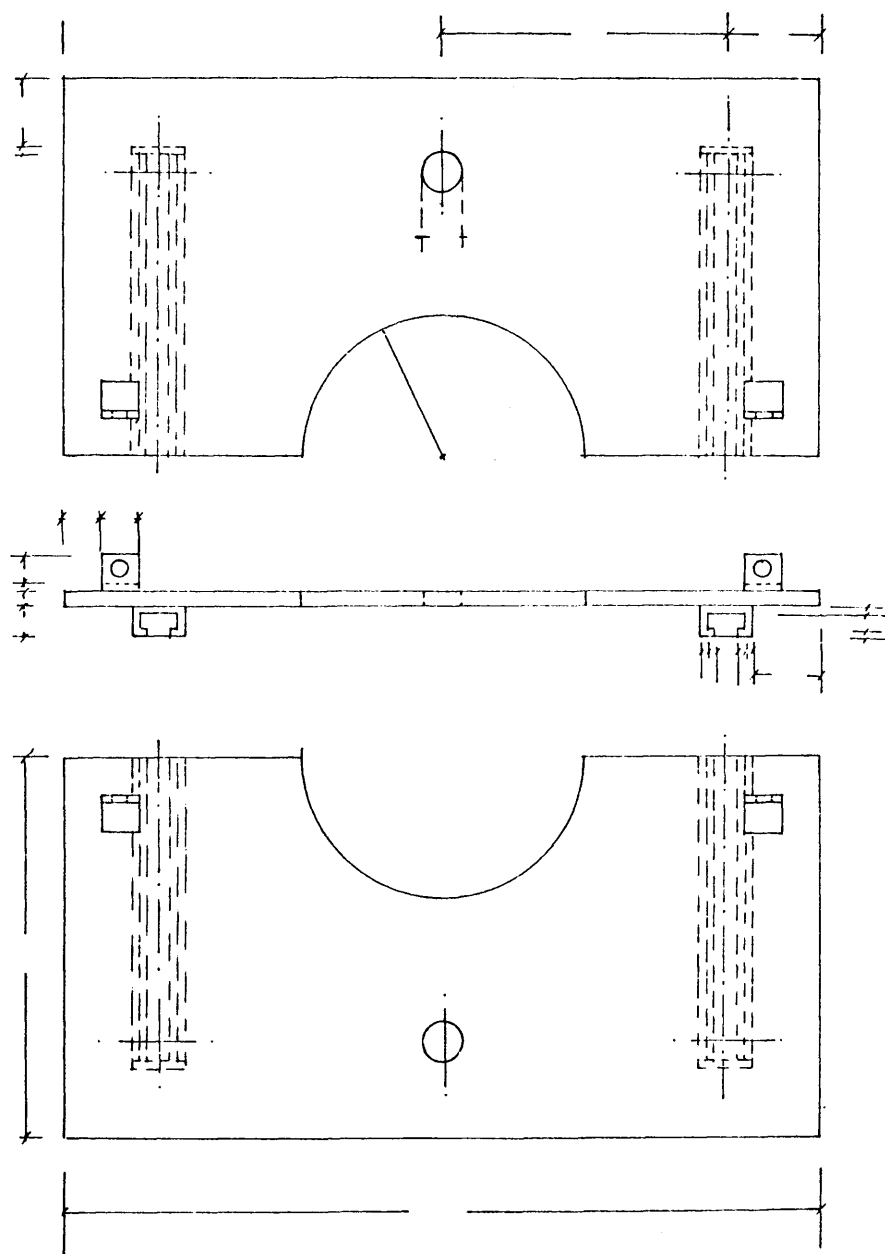


Figura IX.5.

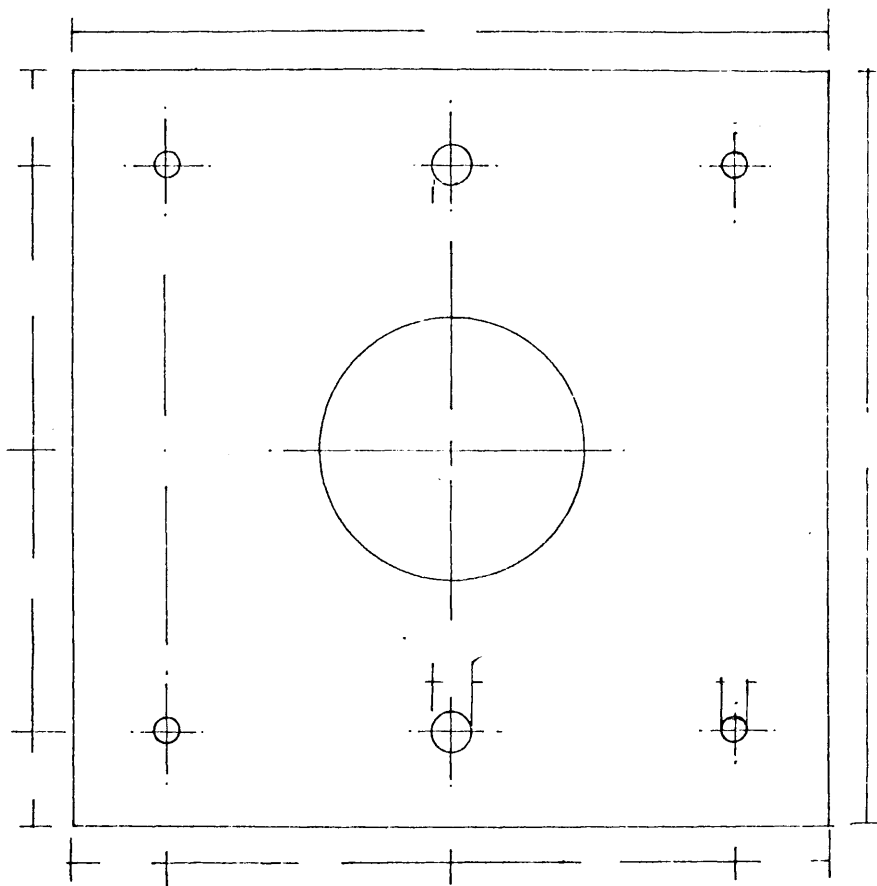


Figura IX. 6.

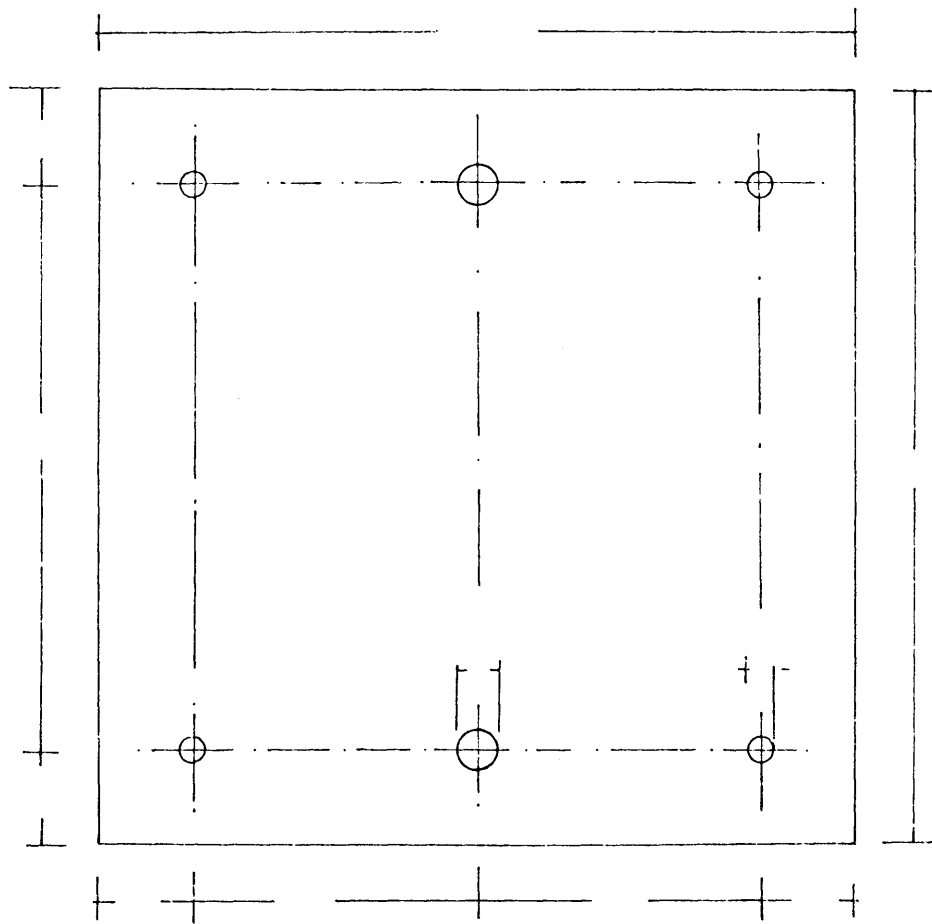


Figura .IX.7.

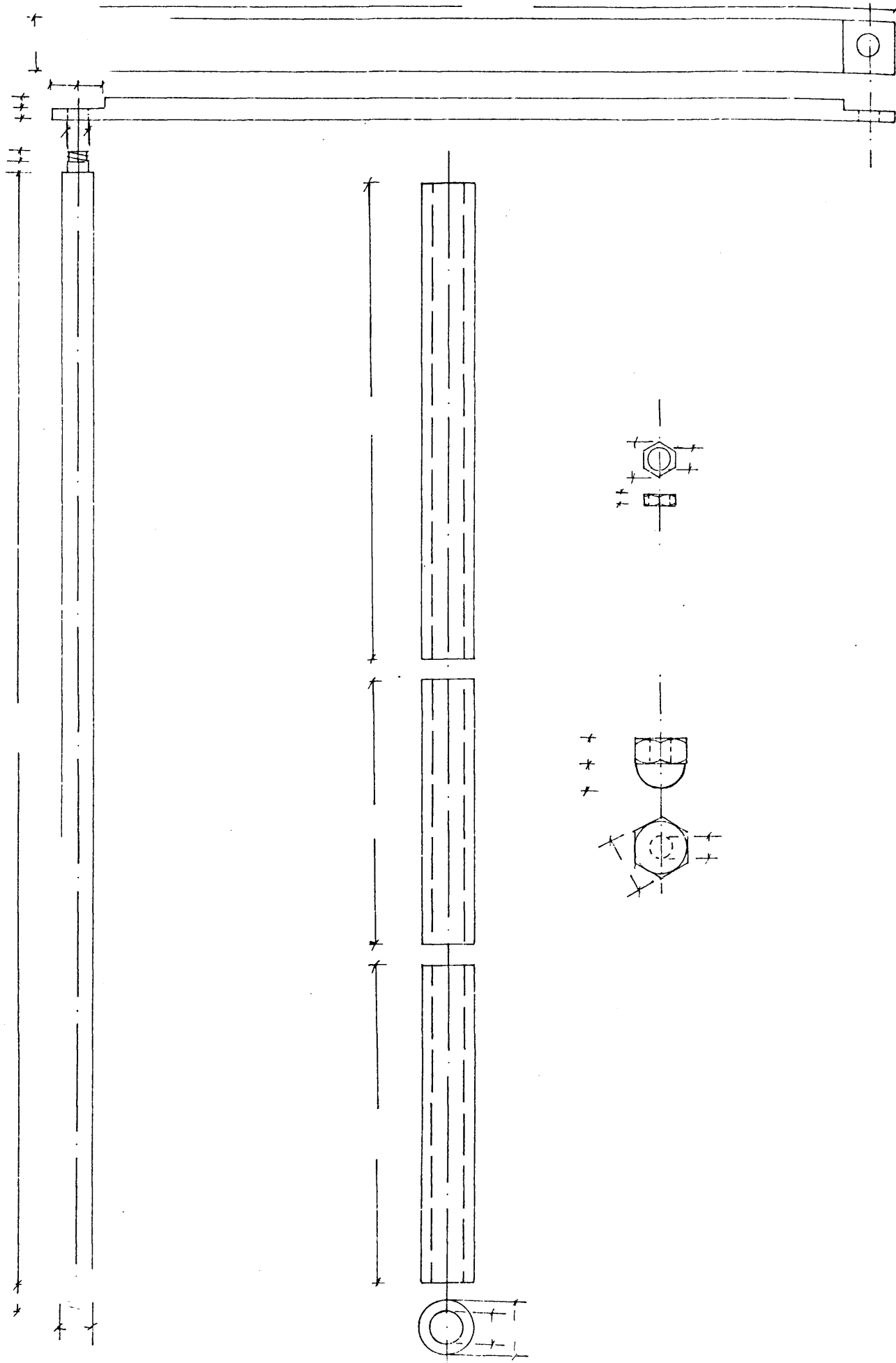


Figura IX. 8.

Aunque menos frecuentes, se utilizan también otros me todos analíticos de diversa índole, como son el reagrupamiento a compuestos carbonílicos (39) y la apertura del anillo con ami nas secundarias (40), con agentes nucleófilos que contienen azu fre (41,42) y con los haluros iónicos; la hidratación y subse-
cuente oxidación de peryorato (43), la oxidación con dicromato potásico (44), la esterificación o eterificación (45), la es-
pectroscopía infrarroja, etc.

- Método empleado.

El epóxido de trioleato de glicerilo, se analizó cuan titativamente mediante valoración directa del grupo epoxi con bromuro de hidrógeno disuelto en ácido acético glacial (46).

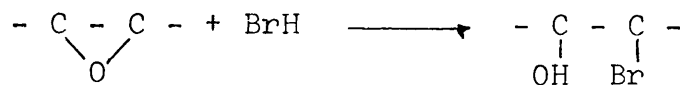
Se preparó una disolución de bromuro de hidrógeno con ácido acético glacial 0,05 N., por disolución con ácido acético de una disolución de partida del 40%. La disolución así prepara da se estandarizó frente a 0,03 gr. de carbonato sódico anhidro disuelto en 5 ml. de ácido acético glacial utilizando violeta de cristal como indicador.

A continuación se mezclaron en un matraz de 20-30 ml. de capacidad, 1 ml. de producto de reacción que contenía epóxi-
do, 5 ml. de ácido acético glacial, y 4 gotas del indicador vio leta cristal en ácido acético glacial al 0,1%.

Se colocó en la boca del matraz el anillo de teflón encajando en él el extremo inferior de la bureta de valoración hasta situar el borde del mismo a ras de superficie con el lí-
quido del matraz.

Se procedió a la valoración con el bromuro de hidró geno 0,05 N., procurando siempre que el pico de la bureta se mantuviera casi en contacto con la superficie del líquido, hasta obtener un color final azul-verdoso, estable durante me dio minuto aproximadamente.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Si se representa por:

V°_{BrH} = número de ml. de BrH 0,05 N. en AcOH de factor f , gastados en la valoración de 1 ml. de muestra inicial, sin epóxido.

V_{BrH} = número de ml. de BrH 0,05 N. en AcOH de factor f , gastados en la valoración de 1 ml. de producto de la reacción que tenía epóxido.

se podrá expresar:

$$N \text{ (normalidad del epóxido)} = (V_{\text{BrH}} - V^{\circ}_{\text{BrH}}) \cdot 0,05 f.$$

Por intervenir un solo protón en la ruptura del anillo epóxido, se verifica que el peso equivalente para el epóxido será igual a su peso molecular y por consiguiente, la normalidad será igual a la molaridad, pudiéndose escribir:

$$M \text{ (molaridad del epóxido)} = (V_{\text{BrH}} - V^{\circ}_{\text{BrH}}) \cdot 0,05 f.$$

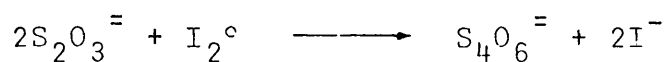
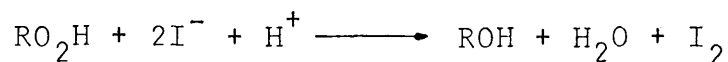
Expresión que nos da la molaridad del epóxido formado.

IX.2.2.- Determinación del hidroperóxido

Se utilizó el análisis yodométrico según el procedimiento que se indica a continuación (31).

En un erlenmeyer, de 250 ml. de capacidad, se introducen 40 ml. de alcohol isopropílico seco, 2 ml. de ácido acético glacial y la muestra a analizar (de 0,5 a 1 ml. dependiendo de la concentración del hidróperóxido). Se calienta a reflujo y se añaden 10 ml. de disolución saturada de yoduro sódico en alcohol isopropílico, a la temperatura ambiente. Se refluyen durante 5 minutos y se añaden 5 ml. de agua destilada. A continuación, el yodo liberado se valora con disolución de tiosulfato sódico 0,1 N.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por tanto, se verifica:

Equivalentes de tiosulfato = equivalentes de I_2 producidos =
= equivalentes de hidróperóxido gastados.

Si designamos por $V_{\text{S}_2\text{O}_3^{=}}$ el volumen de tiosulfato 0,1 N. consumido por cada mililitro de muestra de reacción y N a la normalidad del hidróperóxido en la muestra, tenemos:

$$(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{=}}) (0,1) = (1) (N) \quad \therefore \quad N = (10^{-1}) V_{\text{S}_2\text{O}_3^{=}}$$

y puesto que, en la ruptura del enlace $\text{O}_2^{=}$ del hidróperóxido, se consumen dos electrones, se tiene :

$$M \text{ (molaridad del hidróperóxido)} = \frac{\text{normalidad}}{\text{valencia}} = \frac{N}{2} = \frac{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{=}}}{20}$$

Expresión que nos da la molaridad del hidróperóxido en función del volumen de tiosulfato gastado por mililitro de muestra de reacción.

IX.3.- Optimación

IX.3.1.- Introducción

i) Generalidades

Prácticamente cualquier problema de diseño, operación o análisis de plantas y procesos industriales, de distribución de la producción, etc., puede reducirse a la optimación de una función de varias variables, es decir, al hallazgo de la serie de condiciones requeridas para alcanzar el mejor resultado a partir de una situación dada. Las técnicas de optimación empleadas en el estudio de los procesos, se agrupan bajo la denominación común de "investigación operativa", cuyo objetivo final puede ser la optimación del proceso.

Este tipo de investigación es cada vez más necesaria en el campo de la Ingeniería Química, en todas aquellas investigaciones en las que se precisa ya de una información de índole tecnológico, como en el análisis de reactores y procesos, ya de la evolución y mejora de los mismos para obtener calidades mejores a costes más bajos.

En todo proceso existe un cierto número de variables controlables (temperatura, presión, concentración de los reactivos, caudales, etc.) y un cierto número de variables dependientes de éstas (conversión, rendimiento, selectividad, producción por unidad de tiempo, calidad y coste de los productos, etc), conocidas como respuestas. En la investigación de procesos es necesario conocer la influencia que las variables controlables ejercen sobre estas respuestas y en muchos casos saber en que condiciones adquieren éstas sus valores óptimos. Con ello, se dispondrá de la información necesaria para determinar las modificaciones pertinentes y mejorar los resultados.

De todo ello se deduce, que existen dos problemas distintos , aunque ciertamente muy relacionados: el establecimiento de la influencia de las variables y la determinación de las condiciones óptimas de trabajo.

Generalmente, el segundo no presupone la resolución del primero y por tanto, los métodos de "investigación operativa" de optimación con los que se pretende obtener la información deseada con el mínimo tiempo es esfuerzo se dividen en dos grupos:

- Aquellos en los que sólo se determinan las condiciones óptimas, y

- Aquellos en los que, además, de determinar las condiciones óptimas, establecen también la influencia de las variables controlables sobre la respuesta.

Los primeros, son métodos más intuitivos y normalmente menos elaborados, recibiendo el nombre de "directos" puesto que sólo calculan la función objetivo. Por el contrario los segundos necesitan determinar la función objetivo y sus primeras derivadas (el gradiente), por lo que reciben el nombre de "métodos del gradiente".

Dentro de los métodos directos podemos citar como más antiguos y clásicos, el método conocido por "variación de un factor", formalizado por Friedman y Savage (47). Sin embargo, la idea tradicional sobre la que está basado este método, consistente en dejar fijos todos los factores menos uno y hacer sucesivas experiencias dando valores diversos a éste, se considera hoy anticuado y largo.

Además, es un hecho corriente, la gran variabilidad de los factores que influyen en los rendimientos, calidad, etc., y resulta ilusoria la posibilidad de fijar todos los factores salvo uno, a fin de determinar la influencia del mismo. Por otra parte, frecuentemente las interacciones entre los factores son

importantes y por este camino no es posible determinarlos.

Entre este primer grupo de métodos de optimación se encuentra también el método de "diseño Simplex" propuesto por Spendley, Kext y Himsworth (48), que se basa en el movimiento en el espacio k -dimensional mediante figuras "Simplex", esto es, triángulos, tetraedros o sus análogos en el espacio de k -dimensiones, eliminando el punto de respuesta peor y realizando un nuevo experimento en las coordenadas imagen en espejo de aquél.

Este método ofrece muy buenos resultados para superficies de respuesta poco complejas y en casos en los que no existan limitaciones en los intervalos de variación de los factores, pero conduce fácilmente a falsos óptimos cuando las superficies de respuesta poseen curvaturas apreciables. En tales casos el método puede modificarse de varios modos, aproximándose entonces al segundo grupo de métodos. Así se han propuesto diferentes modificaciones del mismo, como la de Nelder y Nead (49), que implica el uso de factores de reflexión, expansión y contracción; la de Box (50), de mayor interés, que constituye el método de optimación "Complex", propuesto especialmente como método numérico, pero aplicable a la investigación experimental. Los experimentos se hacen con valores de las variables que constituyen vértices poliedros irregulares, en número $2k$, fijados de forma aleatoria.

Otro método que conduce solamente al óptimo es el de "Optimación aleatoria" (51), propuesto por Satterthwaite, consistente en la realización de experimentos que representan puntos al azar alrededor del punto inicial, siguiendo el camino indicado por la mejor respuesta con respecto a la primitiva hasta que la mejora deje de producirse. A partir de tal experimento se repite nuevamente el ciclo. El método es sumamente útil cuando las variables controlables son muy numerosas, puesto que al desarrollar experimentos al azar, resulta independiente del número de factores y de la forma de la superficie de respuesta.

Si estos últimos métodos se desarrollan, con suficiente número de experimentos en la zona del óptimo, permiten el ajuste de curvas por mínimos cuadrados o métodos similares, a fin de obtener información sobre la influencia de las variables sobre la respuesta. Se aproximan así sensiblemente a los métodos del "gradiente", sin alcanzar, no obstante, las ventajas de los mismos.

El segundo grupo de métodos, conjuga el análisis de las variables controlables con el desplazamiento hacia el óptimo.

El análisis de las variables, es de interés cuando por ser numerosas conviene eliminar todas las que no influyan en la respuesta a fin de simplificar el trabajo experimental. Se fundan en diseños multifactoriales, y su construcción y análisis ha sido ampliamente desarrollado por diversos autores, Yates (52), Fisher (53), Stevens (54), Davies (55), etc.

ii) Características esenciales de la optimación

Deben considerarse algunas características importantes en los métodos de optimación:

- Objetivo: sea cualquiera el problema de que se trate, al aplicarle algún método de optimación se pretenderá la mejora del sistema en alguno de sus aspectos que se trate. Para ello será necesario que para unos determinados valores de las variables de entrada al sistema se obtenga una cierta respuesta de salida. De no ser así no se podría diseñar, operar o controlar el sistema y menos aun optimarlo.

Si un sistema queda completamente definido por una serie de entradas específicas, la salida será fija. Cuando no queda totalmente definido por unas entradas específicas, el sistema se llama indeterminado y el número de soluciones es, en principio, infinito, no pudiéndose optimar.

Como habitualmente no existe un objetivo o respuesta única a un problema dado, es necesario escoger la mejor de entre todas las posibles. Debe definirse pues, un objetivo (que puede ser económico o técnico), llamado función objetivo, respecto al cual se establecerán las comparaciones entre las diversas soluciones posibles.

- Influencias opuestas: frecuentemente diversas variables influyen de modo opuesto. En situaciones de esta índole habrá siempre alguna forma de compromiso, que dependerá del tipo de objetivo elegido.

-Restricciones: aunque con los estudios de optimación se pretende alcanzar el mejor resultado en una situación dada (se entiende el óptimo absoluto), éste no siempre puede ser alcanzado, debido a la imposición de ciertas restricciones.

Si el problema no presenta restricción alguna, como por ejemplo, el caso de una extracción por cargas, en la que el máximo grado de extracción se alcanza con una cantidad infinita de disolvente, se puede alcanzar un óptimo absoluto: la eliminación total de soluto. Cuando existen restricciones, como disponibilidad de disolvente, se extraerá una cantidad menor de soluto, que podrá considerarse como un óptimo, pero que naturalmente no será un óptimo absoluto, sino uno relativo habida cuenta de tales restricciones.

iii) Procedimiento general para la optimación

El fin general que se persigue con la optimación es elegir un cierto número de variables independientes, sujetas a ciertas restricciones, que conduzcan a la deseada respuesta óptima, para el problema particular de que se trate. El procedimiento general se puede llevar a cabo de la siguiente manera:

1.- Definir un objetivo conveniente para el problema que se estudia. Descubrir las restricciones exteriores al problema.

2.- Encuadrar el problema en un sistema adecuado. Analizando su estructura y relación entre sus distintos elementos.

3.- Elaborar un modelo para el sistema, que permita definir el objetivo en función de las variables del mismo.

4.- Analizar y establecer con claridad las restricciones internas a que puedan estar sometidas las variables del sistema.

5.- Llevar a cabo la experimentación o simulación, expresando el objetivo en función de las variables del sistema, mediante el modelo elegido.

6.- Analizar el problema y reducirlo a sus características esenciales. Esta reducción es necesaria en muchos casos para conseguir la optimación.

7.- Comprobar que el modelo representa realmente al sistema en estudio.

8.- Mediante la técnica de optimación adecuada, determinar la solución óptima para el sistema y discutir la naturaleza de las condiciones del óptimo.

9.- Utilizando la información así obtenida, repetir este procedimiento hasta encontrar un resultado satisfactorio.

Aunque se podrían tratar con gran detalle cada uno de estos pasos del proceso general de optimación, con referencia de diversos problemas en el campo de la Ingeniería Química, no se considera oportuno hacerlo aquí, pudiendo encontrar dicho tratamiento minucioso, con notable número de aplicaciones, en la bibliografía (56). Tan sólo conviene resaltar algunos aspectos importantes y aclarar algunos puntos antes de proceder a la aplicación práctica del proceso de optimación al caso que nos ocupa.

IX.3.2.- Elección del objetivo

La meta de la optimación es la selección, de entre las múltiples soluciones posibles, de aquella que sea la mejor respecto de algún criterio bien definido. La elección de este criterio, el objetivo, es pues, una etapa esencial en cualquier estudio de optimación.

Si no se hace una elección correcta de objetivo, el análisis de optimación subsiguiente puede conducir a soluciones no válidas, puesto que se pueden obtener diferentes soluciones con diferentes criterios, incluso empleando el mismo modelo técnico (57).

Un objetivo realista es, normalmente, uno económico. Sin embargo, en determinados casos, como el presente, es conveniente un criterio de tipo técnico, como la selectividad o el rendimiento de la epoxidación, que en el fondo no representan más que formas derivadas de deccriterios económicos. De entre las abundantes citas bibliográficas sobre optimación con criterios técnicos, cabe citar, como típicos, las de Van Krevelen (58), Horn (59) y Denbigh (60).

Los criterios puramente técnicos, aunque poco frecuentes, existen también, principalmente, en aplicaciones matemáticas, como el ajuste de superficies a los datos con un error mínimo.

El objetivo, normalmente, se ha de hacer máximo o mínimo, y se expresa cuantitativamente como una función de las variables independientes, llamada función objetivo, de tal forma que a cada conjunto de valores de dichas variables, le corresponde un valor numérico particular de la función objetivo. Sólo mediante el empleo de una función objetivo de este tipo, se puede llevar a cabo adecuadamente la optimación, medianante unas series bien definidas de operaciones.

IX.3.3- Elección del sistema

Una vez elegido el objetivo, se hace necesario definir un sistema que proporcione la base para un trabajo cuantitativo, con una estructura que se pueda modelar. Así, si se pretende almacenar un líquido en un recipiente cerrado, se debe especificar si éste debe ser un tanque vertical u horizontal, esférico, cilíndrico o paralelepédico. Cada una de estas formas debe considerarse como un sistema posible. Si se trata de la necesidad de sintetizar un producto dado, los diversos sistemas serían las diferentes rutas químicas y procesos de síntesis posibles. La elección del sistema está sujeta, naturalmente, a la existencia de restricciones externas (especificaciones rígidas e incontrolables impuestas desde el exterior del sistema).

Es el sistema, con sus variables, el que proporciona una respuesta, cuantitativamente representada por la función objetivo, para una serie de señales de entrada (valores definidos de las variables independientes del sistema).

IX.3.4.- Elección del modelo

Para diseñar u operar cualquier sistema, es necesario obtener un modelo adecuado que represente al sistema, y así, obtener soluciones; elegir un criterio que guíe las decisiones, y encontrar un método de optimación.

El modelo puede ser de dos tipos: a) modelo matemático, y b) modelo físico (llamado en la bibliografía americana "black box"). En el primero, son las ecuaciones analíticas junto con las restricciones apropiadas, las que definen la respuesta del proceso. En el segundo, cuando el proceso ya existe, la respuesta a varias señales de entrada se obtiene por experimentación. En este último caso, no es necesario conocer las ecuaciones que rigen al proceso, solamente hay que elegir el

intervalo de las señales de entrada.

Una vez que se ha definido el modelo, y que el problema ha tomado la forma de una función objetivo, determinada con los datos numéricos obtenidos del modelo, la optimación se puede hacer de diferentes formas, desde una simple y directa comparación entre dos resultados, hasta las más elegantes técnicas matemáticas; lo importante es, sin embargo, obtener una solución mejor.

En cualquier estudio de optimación, el factor más importante es la elección de un modelo realista que represente adecuadamente al sistema de que se trate. Se pueden emplear con frecuencia modelos simplificados para representar correctamente al problema en pequeños intervalos de las variables independientes.

IX.3.5.- Técnicas de optimación

Las condiciones del óptimo se pueden encontrar solamente en puntos particulares de la región de búsqueda. En la búsqueda del óptimo de una cierta función, es pues, necesario solamente examinar todas estas posibles localizaciones del óptimo, y comparar, unos con otros, los valores de la función objetivo en cada punto posible.

La localización de un óptimo se puede llevar a cabo, a veces, analíticamente, pero ello requiere que la dependencia de la función objetivo de las variables independientes, se pueda expresar mediante una relación matemática, y que ésta y sus derivadas sean continuas. Además, se necesita conocer una solución para los puntos en los que se anula la primera derivada.

Los métodos analíticos, consecuentemente, no se pueden aplicar en la mayor parte de los casos, debido a la complejidad de las operaciones matemáticas requeridas o a la naturaleza discontinua de las funciones. Además, los modelos de tipo

"físico" no se pueden tratar directamente de esta forma. Deben encontrarse, entonces, métodos numéricos de optimación, los cuales requieren la determinación del valor de la función objetivo, y a veces también de su gradiente, en puntos sucesivos.

Existen numerosas técnicas de optimación en las que se aplican métodos numéricos, pero todas se basan en la misma aproximación: se elige un punto base (representado por cualquier solución posible del problema, no necesariamente la mejor), y cada método de búsqueda selecciona, a continuación, un nuevo grupo de valores de las variables independientes, y comprueba con él la función objetivo, para ver si este nuevo grupo conduce a un valor mejor del objetivo.

El procedimiento general para la búsqueda de un valor extremo, consiste en el cálculo sucesivo de nuevos valores de la función objetivo, y la comparación de estos valores con el mejor obtenido hasta ese momento. Con este común procedimiento de iteración, los distintos métodos de búsqueda difieren esencialmente en la forma de selección del próximo punto. Esta selección puede hacerse arbitrariamente, al azar, o guiada por la intuición; en cualquiera de estos casos, si no se acierta con dicha selección, la búsqueda resultante será menos eficaz, aumentando el número de experimentos requeridos para alcanzar la zona óptima deseada.

En cualquier método lógico, la selección del nuevo punto para la evaluación de la función objetivo, es la de mayor importancia. En general, una vez que se ha elegido un punto base, se lleva a cabo un grupo de experimentos exploratorios a su alredor. Esta exploración se hace, inicialmente, para estudiar el comportamiento de la función objetivo en los alrededores del punto inicial, obteniéndose así información sobre las direcciones de desplazamiento que darían resultados favorables.

Si la dirección de desplazamiento se puede elegir solamente de entre un número finito de posibilidades, se elegirá una que sea favorable, no necesariamente según la línea de más rápida variación hacia el óptimo. Así, por ejemplo, la dirección

de desplazamiento puede limitarse a las direcciones paralelas a los ejes de las variables independientes. Por otra parte, sin no hay restricción en la selección, se debe tomar la dirección según la línea de gradiente máximo.

Una segunda característica esencial de cualquier búsqueda multidimensional, además de la dirección de desplazamiento, es la distancia o recorrido del desplazamiento a lo largo de la dirección elegida. Solamente en esta etapa se pueden mejorar los valores de la función objetivo, las etapas anteriores preparaban solamente la base para un movimiento efectivo. El desplazamiento en la dirección seleccionada puede ser de un solo paso, o de una serie de pasos, en cada uno de los cuales se calcula y compara la función objetivo, prosiguiendo en la misma dirección mientras esta se mejore.

Empleando el punto final de los desplazamientos efectuados como nuevo punto base, se repite, hasta que sea necesario, el ciclo de experimentos exploratorios, la selección de la dirección del desplazamiento y el desplazamiento propiamente dicho. En cada ciclo de la búsqueda, el valor de la función objetivo mejorará, o por lo menos, permanecerá constante. Eventualmente, no se obtendrá mejora adicional; se podría continuar la optimización, sin embargo, reduciendo el recorrido del desplazamiento. Así pues, la búsqueda del óptimo deseado terminará cuando se le halla localizado con el grado de precisión requerido, o cuando los cambios de su valor caigan dentro de una cierta fracción pre-establecida del mismo. La estructura básica del movimiento exploratorio permitirá, pues, realizar la búsqueda en la dirección de la región que contiene, por lo menos, un óptimo local. Si existen restricciones, sería necesario recurrir a otros métodos que permitieran continuar el movimiento en regiones válidas, y en cualquier caso, sería siempre necesario un procedimiento especial para definir el óptimo local y cesar en la búsqueda.

i) Búsqueda secuencial por métodos numéricos

Los experimentos se pueden llevar a cabo simultáneamente (previamente planeados), o se pueden planear de forma secuencial. Generalmente, el primer modo es poco eficaz, y se emplea cuando no hay otro remedio. En el segundo caso, se llevan a cabo unos pocos experimentos en una región local, y se analizan antes de decidir la localización del siguiente ciclo de experimentos. Con este procedimiento iterativo, tanto en la dirección como en el recorrido del movimiento, se puede alcanzar el óptimo con un número mucho menor de experimentos.

Los principios generales de la búsqueda secuencial en n dimensiones, son los siguientes:

1.- Seleccionar un grupo de valores para las variables independientes, que satisfagan las restricciones. Este es el punto base inicial.

2.- Calcular la función objetivo en este punto base.

3.- Elegir, mediante algún método apropiado, un segundo punto.

4.- Calcular la función objetivo en este segundo punto.

5.- Comparar el valor de la función objetivo en este segundo punto con el correspondiente al punto base.

6.- Si el segundo punto es mejor, moverse a este punto, que se toma ahora como nuevo punto base, continuándose la búsqueda. Si el punto base inicial es mejor, la búsqueda se continúa en alguna otra dirección, quizá con un recorrido menor, o bien se para.

Básicamente, la diferencia entre los distintos métodos de búsqueda, reside solamente en el punto 3. Así, en el caso

de los métodos numéricos de búsqueda sin restricciones, cabe distinguir entre dos técnicas: a) aquellas en que sólo se calcula la función, y b) aquellas en que se calcula la función y sus primeras derivadas (el gradiente) en un punto dado. Corresponden, respectivamente, a los llamados métodos directos y del gradiente.

ii) Método directo "Simplex"

Los métodos de búsqueda directos, son más eficaces en cuanto al tiempo empleado, aunque, pueden no moverse cada vez en la mejor dirección, porque no necesitan una exploración local para definir cada dirección de desplazamiento. Se pueden elegir direcciones típicas, paralelas a los ejes coordenados, o en algunos casos, realizar desplazamientos como los de una figura geométrica regular.

El método secuencias "Simplex" de Spendley, Hext y Himsworth (48), toma como base una figura geométrica regular (conocida como Simplex). Así, en dos dimensiones, se elegiría un triángulo equilátero, y en tres dimensiones, un tetraedro regular.

Los experimentos se realizan en los puntos correspondientes a los vértices de la figura geométrica, calculándose para ellos el valor de la función objetivo. El vértice que tiene el valor más bajo, es rechazado, y la dirección de la búsqueda se toma según la línea que parte del punto rechazado y pasa a través del centro de gravedad de los restantes vértices. Se elige, entonces, un nuevo punto en esta línea, de tal manera que se conserve la forma geométrica de la figura, que sería un triángulo, imagen especular del primitivo, en el caso de dos dimensiones (figura IX.9), o un nuevo tetraedro regular en el caso de tres dimensiones, calculándose de nuevo la función objetivo en este punto. Llamaremos a este paso, regla 1. Así, se prosigue con el método, mediante sucesivos rechazos y regeneraciones de los vértices, hasta que la figura circunda al óptimo, sin que los movimientos sucesivos conduzcan a una mejora adicional.

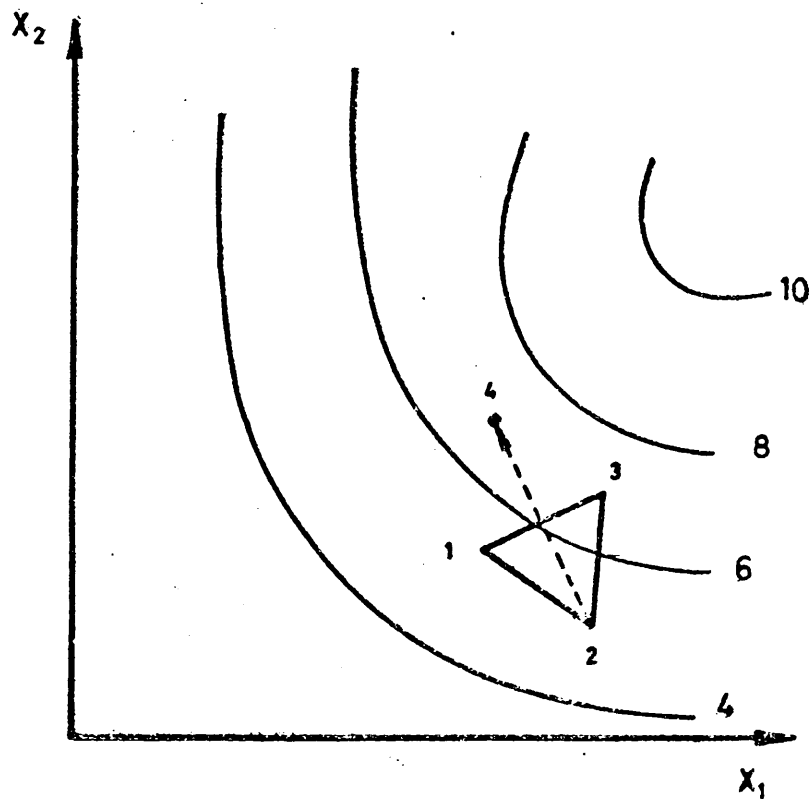


Figura IX.9

Diagrama experimental básico del Simplex en dos dimensiones: Triángulo inicial: 1,2,3.

Nuevo punto obtenido en el cálculo iterativo: 4

$y = y(x_1, x_2)$:: función objetivo.

nal, puesto que las últimas figuras geométricas se repiten esencialmente. Se observa que la nueva dirección del desplazamiento se aleja siempre del resultado más pobre, por lo cual siempre se acerca a zonas más favorables. La secuencia de puntos obtenidos en la aplicación de la regla 1, se observa en la figura IX.10, en el caso de dos dimensiones, cuyo resultado es un recorrido en zig-zag hacia el óptimo, que oscila alrededor de la línea de máxima ascensión.

En la aplicación de la regla 1, pueden surgir algunas dificultades, que se visualizan mejor en dos dimensiones, aunque el tratamiento en tres direcciones sea enteramente análogo. La primera dificultad aparece cuando uno de los triángulos se monta sobre una loma, en la forma que aparece en la figura IX.11 (triángulo ABC). En este caso, se entra en un círculo cerrado de operaciones. Si la función objetivo (Y) es peor en A, la primera regla rechaza A para calcular D, obteniéndose el nuevo triángulo BCD. En éste, el valor más bajo de la función (Y) corresponde al punto D, que mediante la aplicación de la primera regla, sería rechazado, para volver al punto original A, y regenerar el triángulo primitivo ABC. En esta situación, el método oscila entre los puntos A y D, y no se consigue mayor aproximación al verdadero óptimo.

Esta dificultad se supera postulando la regla 2, que impide retroceder a puntos que acaban de ser rechazados. En este caso, en vez de rechazar el peor punto, D, lo cual conduciría a la misma situación anterior, (triángulo ABC), se rechaza el punto en el que la función tiene el segundo valor más bajo. El efecto de esta segunda regla en el comportamiento del proceso de acercamiento al óptimo, puede observarse en la figura IX.12. En ella, las flechas con línea continua representan los desplazamientos en los cuales se aplica la primera regla, y las flechas con línea discontinua, los resultados de aplicar la segunda regla.

Empleando estas dos reglas, la optimación se puede llevar a cabo hasta alcanzar la región que contiene el óptimo de

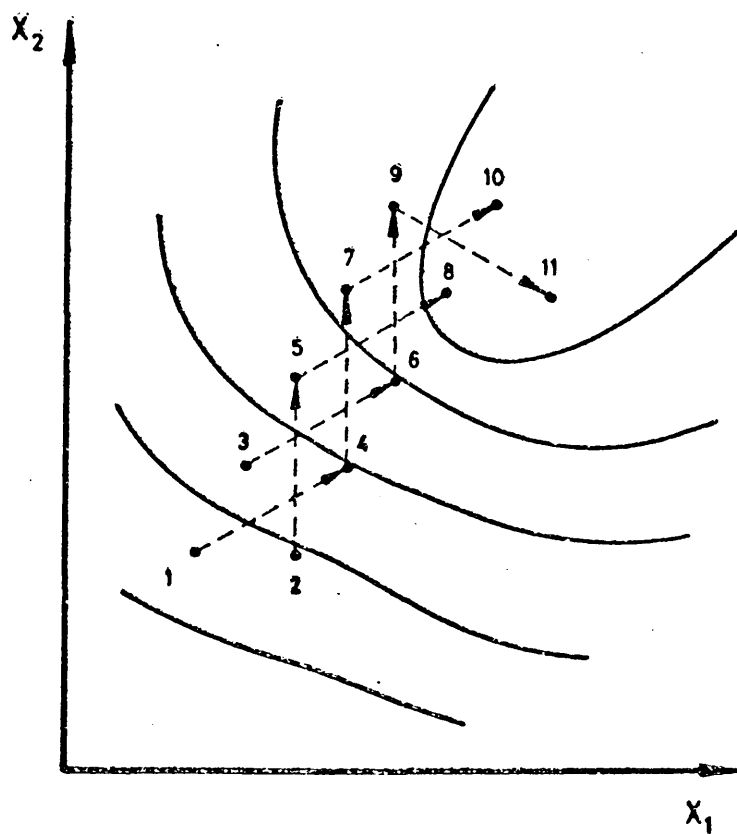


Figura IX.10

Progresión del Simplex hacia el óptimo.

Aplicación de la regla 1.

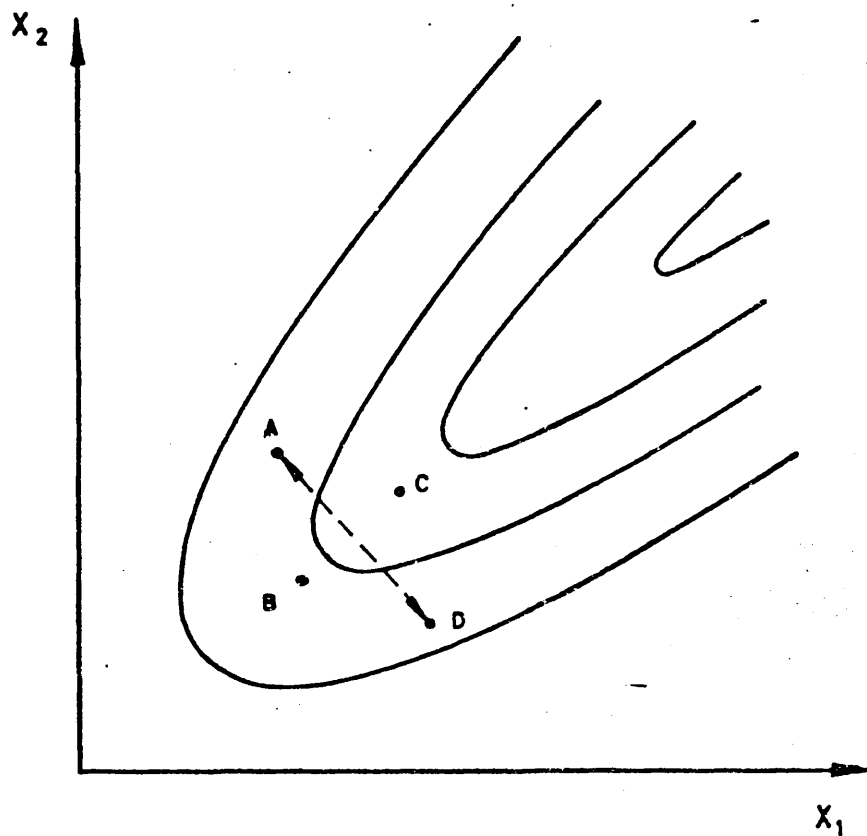


Figura IX.11

Fallo de la regla 1 en una loma.

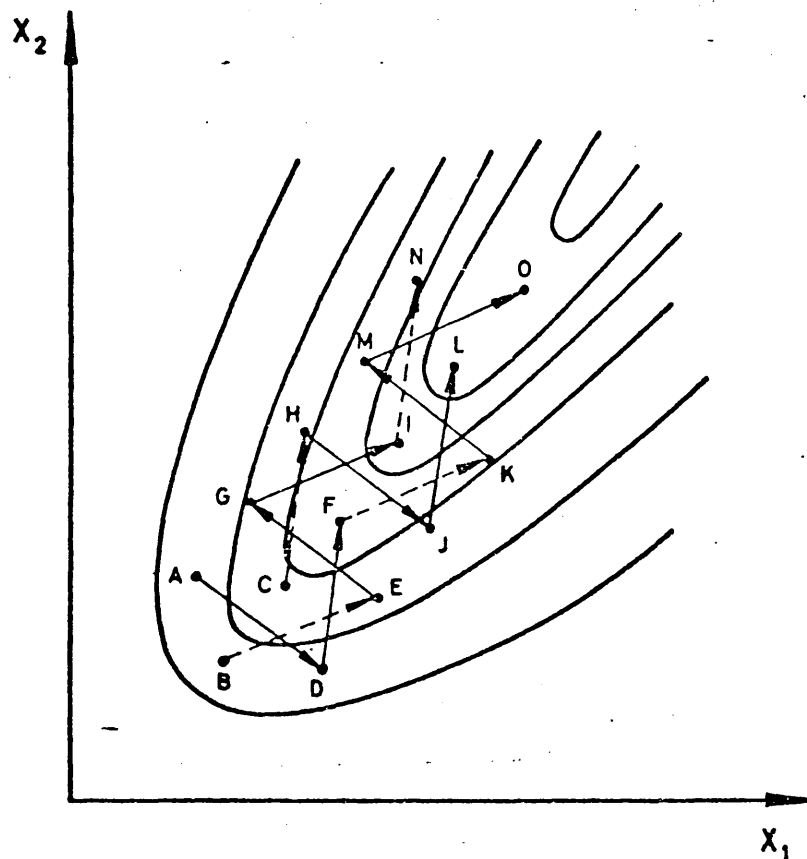


Figura IX.12

Progresión del Simplex a lo largo de una cresta pronunciada. (—→ desplazamientos según la regla 1; - - - - -> desplazamientos según la regla 2).

seado. En esta región, el último triángulo equilátero formado rodeará la cima, o al menos, se encontrará a una distancia de la cima del orden de su propio tamaño. En este caso, no es posible, a partir del último triángulo equilátero formado, acercarse más a la posición del óptimo, y el diseño empieza a repetirse ciclicamente, como indica la figura IX.13.

Cuando se llega a tal ciclo, el vértice alrededor del cual se produce el giro de los triángulos, (o la arista alrededor de la cual girarían los tetraedros, en el caso de tres dimensiones) resulta ser la mejor aproximación de la posición del óptimo que se puede obtener sin reducir el tamaño de la figura geométrica regular. En general, los pasos finales próximos al óptimo deseado, se caracterizan por la permanencia, en el mismo punto, de un vértice del Simplex durante mucho tiempo. La solución es, evidentemente, la reducción del tamaño del Simplex. La regla 3 aclara esta situación, estableciendo que si el vértice de mejor valor permanece inmovil durante más de M iteraciones, el tamaño del Simplex se disminuye, por ejemplo, reduciendo a la mitad la distancia de todos los otros vértices al que permanece fijo. Se está entonces, en condiciones de comenzar de nuevo el proceso.

El valor de M depende del número n de variables elegido (número de ejes o dimensiones del espacio), y según Spensley viene dado por la expresión:

$$M = 1,65 n + 0,05 n^2 \quad [8]$$

En el caso de dos dimensiones (2 variables independientes), resulta:

$$M = 1,65.2 + 0,05.2^2 = 3,5$$

y en el caso de tres dimensiones, resulta:

$$M = 1,65.3 + 0,05.3^2 = 5,4$$

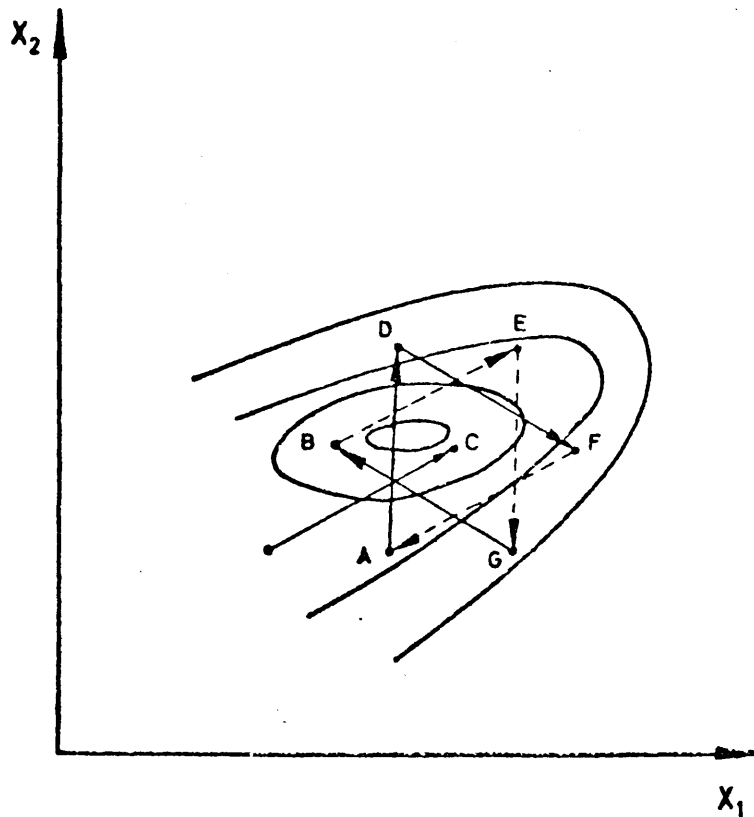


Figura IX.13

Aproximación a la región final. C es la mejor aproximación al óptimo, formándose una región cerrada por la secuencia de triángulos ABC, BCD, ..., CGA, ABC.

La búsqueda se puede detener, finalmente, cuando el tamaño del Simplex es suficientemente pequeño como para localizar el óptimo adecuadamente.

La posición del óptimo, se ha obtenido, pues, con el grado de precisión que determina la longitud de la arista de la figura geométrica regular empleada (triángulo , tetraedro..).

Este método puede tener, por su simplicidad, algunas ventajas frente a otros métodos numéricos de búsqueda. En vez de buscar precisión en la dirección de movimiento, el énfasis se hace en la rapidez de selección de una dirección favorable.

- El método Simplex en tres dimensiones.

Para tres variables, el diseño Simplex consiste en un tetraedro regular, en el cual, evidentemente, las distancias entre dos de sus puntos cualesquiera son iguales.

En la figura IX.14, se representa dicho tetraedro, tomando como ejes coordenados X_1 , X_2 y X_3 . El cuadrado de la distancia a , entre dos puntos cualesquiera, j y k de coordenadas (X_{1j}, X_{2j}, X_{3j}) y (X_{1k}, X_{2k}, X_{3k}) , vendría dada por la expresión:

$$(X_{1j} - X_{1k})^2 + (X_{2j} - X_{2k})^2 + (X_{3j} - X_{3k})^2 = a^2$$

es decir,

$$\sum_{i=1}^3 (X_{ij} - X_{ik})^2 = a^2 \quad [9]$$

Puesto que la figura geométrica tiene seis aristas, se requerirán seis ecuación de este tipo para definir el Simplex (número de maneras de elegir dos vértices diferentes del grupo de los cuatro que forman el tetraedro, esto es, $C_2^4 = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$) (61).

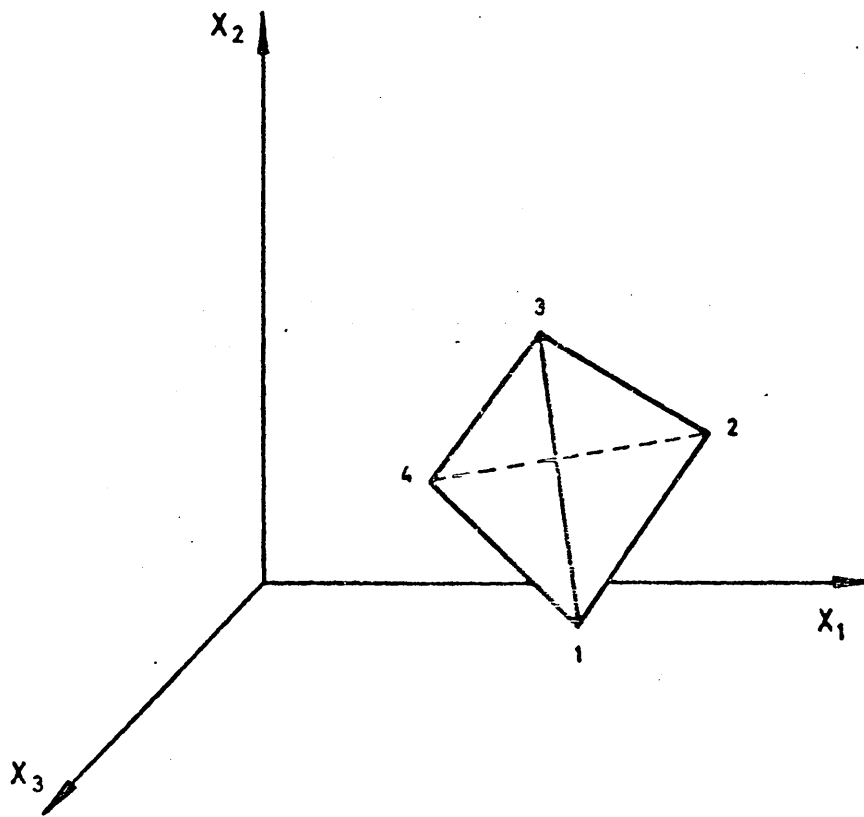


Figura IX.14

Simplex para tres dimensiones:
tetraedro regular.

Una vez definidas las ecuaciones necesarias para el Simplex, se debe obtener una figura inicial para empezar la búsqueda. No importa especialmente que simplex se utilice para empezar el cálculo, y se puede tomar cualquier grupo de cuatro puntos, empleando las ecuaciones anteriores para comprobar que, de hecho, forman un tetraedro regular.

Si el punto base elegido, P_0 , no coincide con el origen de coordenadas, se hace una simple traslación de ejes cartesianos para darle a P_0 las coordenadas :

$$P_0 = (0, 0, 0)$$

A partir de él, se pueden expresar las coordenadas de los tres puntos restantes del tetraedro regular, y que vienen expresadas en la Tabla IX.1.

TABLA IX.1.

Coordenadas de los vértices del Simplex tridimensional

Punto (P_j)	δ_{1j}	δ_{2j}	δ_{3j}
P_0	0	0	0
P_1	p	q	q
P_2	q	p	q
P_3	q	q	p

Las coordenadas δ_j dan la posición relativa de los puntos P_j al punto base P_0 , nuevo origen de coordenadas.

Los valores adecuados de p y q que satisfagan la condi-

ción de que P_0, P_1, P_2 y P_3 se encuentren en los vértices de un tetraedro regular, se obtienen de la aplicación de la ecuación [9] a cada pareja de puntos. Así, para la pareja P_0 y P_1 , el cuadrado de la distancia que los separa es:

$$(0-p)^2 + (0-q)^2 + (0-q)^2 = a^2$$

es decir,

$$p^2 + 2q^2 = a^2 \quad [10]$$

A la misma ecuación [10] se llegaría tomando cualquier otra pareja de puntos en la que aparezca P_0 . De forma similar, entre los puntos P_1 y P_2 , se puede establecer que :

$$(p-q)^2 + (q-p)^2 + (q-q)^2 = a^2$$

es decir,

$$2(p-q)^2 = a^2 \quad [11]$$

ecuación a la que se habría llegado tomando cualquier otra pareja de puntos en la que no apareciera P_0 .

Los valores de p y q deben, pues, satisfacer las ecuaciones [10] y [11], y la resolución conjunta de ambas conduce a:

$$p = \frac{4a}{3\sqrt{2}} \quad [12]$$

$$q = \frac{a}{3\sqrt{2}} \quad [13]$$

siendo a la longitud de la arista del tetraedro regular.

La construcción de un nuevo tetraedro, en cada ciclo, se realiza a partir de los vértices del tetraedro original. Como nuevo vértice se elige la imagen especular del vértice re-

chazado, reflejado en el plano formado por los tres vértices restantes del tetraedro inicial.

Si se considera la pirámide triangular de la Figura IX.15, el nuevo vértice, N, se obtiene uniendo el vértice rechazado R con el centro de gravedad, F, del plano formado por los restantes vértices, 1, 2 y 3 del Simplex original, y prolongando este segmento RF una distancia igual, hasta alcanzar el punto N. Si se calculan las coordenadas del punto F, a partir de las de los vértices 1, 2 y 3, se puede escribir:

$$(X_{iF} - X_{i1}) + (X_{iF} - X_{i2}) + (X_{iF} - X_{i3}) = 0$$

o bien

$$X_{iF} = 1/3(X_{i1} + X_{i2} + X_{i3}) = 1/3 \sum_{j=1}^3 X_{ij} \quad [14]$$

dado que F es el centro de gravedad del triángulo 1-2-3.

Puesto que F también reside en el centro de gravedad del segmento, RN, se pueden expresar sus coordenadas en la forma siguiente:

$$X_{iF} = \frac{X_{iR} + X_{iN}}{2} \quad [15]$$

Iguando las ecuaciones 14 y 15, se obtienen las coordenadas del nuevo punto N, en función de las coordenadas de los otros cuatro anteriores:

$$\frac{X_{iR} + X_{iN}}{2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 X_{ij} \quad \text{para } i=1,2,3.$$

es decir,

$$X_{iN} = 2/3 \sum_{j=1}^3 X_{ij} - X_{iR} \quad \text{para } i=1,2,3. \quad [16]$$

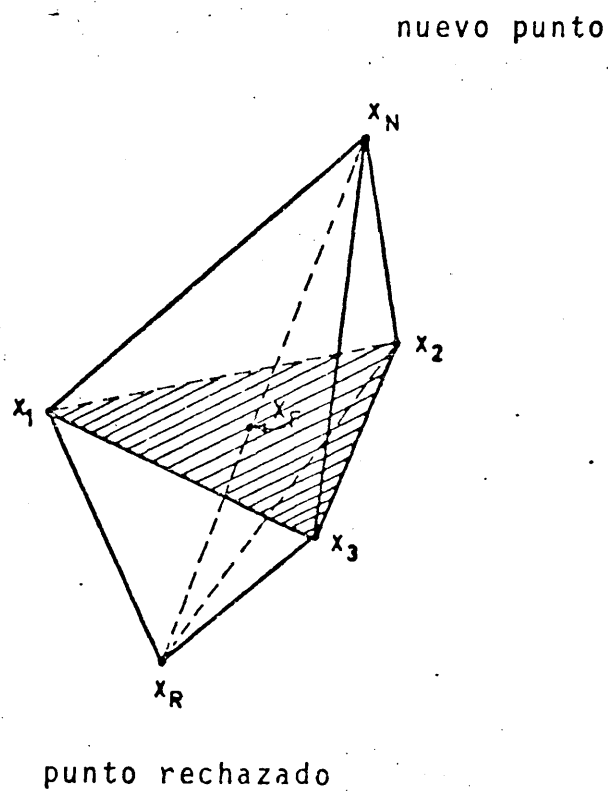


Figura IX.15

Regeneración del Simplex.

x_F es el centroide de x_1, x_2 y x_3 .

La ecuación [16], desarrollada para cada coordenada del espacio tridimensional, conduciría a las tres siguientes:

$$X_{1N} = 2/3 (X_{11} + X_{12} + X_{13}) - X_{1R}$$

$$X_{2N} = 2/3 (X_{21} + X_{22} + X_{23}) - X_{2R} \quad [17]$$

$$X_{3N} = 2/3 (X_{31} + X_{32} + X_{33}) - X_{3R}$$

siendo

$$X_N = (X_{1N}, X_{2N}, X_{3N}) \quad \text{nuevo punto}$$

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= (X_{11}, X_{21}, X_{31}) \\ X_2 &= (X_{12}, X_{22}, X_{32}) \\ X_3 &= (X_{13}, X_{23}, X_{33}) \end{aligned} \right\} \quad \text{puntos conservados}$$

$$X_R = (X_{1R}, X_{2R}, X_{3R}) \quad \text{punto rechazado}$$

Se puede comprobar que las ecuaciones [17], efectivamente dan lugar a un nuevo punto N que con los tres puntos mantenidos del Simplex original, forman un nuevo tetraedro regular.

Las anteriores ecuaciones, junto con las tres reglas referentes a la eliminación y regeneración de los sucesivos vértices, y a la detención del proceso iterativo, explicadas en la sección IX.3.5 para dos dimensiones, permiten desarrollar el método secuencial Simplex, que en la sección VI.1.1, se aplicará al caso concreto que aquí nos ocupa.

iii) Métodos del gradiente

Como ya hemos indicado, los métodos del gradiente se

caracterizan por la necesidad de determinar la función objetivo, así como su gradiente en cualquier posición.

Dentro de este grupo de métodos, podemos mencionar los del "gradiente conjugado" y los llamados de "máxima pendiente". El método de optimización "Box-Wilson" pertenece a este último grupo y consiste en el movimiento hacia el óptimo por la línea de máxima pendiente y responde a una necesidad de obtener toda la información posible con la máxima fiabilidad y mínimo número de experimentos, avanzando hacia el óptimo, por el camino mas directo. Es por ello, que constituye actualmente el método de trabajo mas potente y de mayor interés en la investigación operativa.

Este método implica la realización de una serie sucesiva de etapas:

- 1) Diseño experimental alrededor del punto inicial.
- 2) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada.
- 3) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo.
- 4) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptimo.

Las tres primeras etapas, cuyo carácter es iterativo, constituyen realmente el procedimiento de optimización de movimiento por la línea de mayor pendiente.

- 1) Diseño experimental alrededor del punto inicial.

Al conjunto de los N experimentos en el espacio k -dimensional que tiene por objeto determinar una superficie de respuesta, recibe el nombre de diseño experimental.

En un proceso determinado, siempre existirán k varia-

bles o factores controlables (concentración, temperatura, tiempo de reacción, presión, etc.) y una respuesta η (rendimiento, selectividad, etc.) que se pretende optimar.

En general esta respuesta, esta relacionada con las variables controlables o factores : $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k$, según una relación desconocida :

$$\eta = \phi(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_k) \quad [18]$$

que define a la superficie de respuesta. En realidad siempre hay un error experimental en la determinación de η , y por tanto lo que se obtiene como consecuencia de cada observación no es η sino la respuesta experimental $y = \eta + \epsilon$, siendo ϵ el error experimental.

Para explorar y conocer de alguna manera la relación dada por la ecuación [18] se deben realizar N experimentos.

El experimento n-ésimo consiste en observar la respuesta y_n para unas condiciones predeterminadas de los k factores : $\zeta_{1n}, \zeta_{2n}, \dots, \zeta_{kn}$, y el conjunto de los N experimentos, permitirá la determinación de una superficie de respuesta. Este conjunto de experimentos viene dado por :

<u>nº de experimento</u>	<u>Valor de las variables</u>
1	$\zeta_{11} \zeta_{21} \zeta_{31} \dots \zeta_{k1}$
2	$\zeta_{12} \zeta_{22} \zeta_{32} \dots \zeta_{k2}$
...
n	$\zeta_{1n} \zeta_{2n} \zeta_{3n} \dots \zeta_{kn}$
...
N	$\zeta_{1N} \zeta_{2N} \zeta_{3N} \dots \zeta_{kN}$

En el caso de que sean tres las variables, el conjunto anterior quedaría reducido a :

<u>n° de experimentos</u>	<u>Valor de las variables</u>		
1	ζ_{11}	ζ_{21}	ζ_{31}
2	ζ_{12}	ζ_{22}	ζ_{32}
...		
n	ζ_{1n}	ζ_{2n}	ζ_{3n}
...		
N	ζ_{1N}	ζ_{2N}	ζ_{3N}

La ecuación [18] se reduciría a:

$$\eta = \phi (\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) \quad [18a]$$

Lo que se pretende es encontrar el nivel de las variables ζ_{in} en donde i varia desde 1 a k ,y n desde 1 a N,que proporcionan el mejor valor de la respuesta η . Para ello se hace necesario la definición de una serie de niveles standard X_{in} mediante la ecuación :

$$X_{in} = \frac{\zeta_{in} - \bar{\zeta}_i}{S_i} \quad [19]$$

en donde S_i viene dado por la expresión :

$$S_i = \left[\sum_{n=1}^N \frac{(\zeta_{in} - \bar{\zeta}_i)^2}{N} \right]^{1/2} \quad [20]$$

donde $\bar{\zeta}_i$ representa el valor medio de las variables ζ_{in} .

Estos valores standard deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_{n=1}^N X_{in} = 0 \quad [21]$$

$$\sum_{n=1}^N X_{in}^2 = N \quad [22]$$

Teniendo en cuenta la ecuación [19], el valor de la variable τ_{iu} vendrá dado por:

$$\tau_{iu} = \bar{\tau}_i + S_i X_{iu} \quad [23]$$

Utilizando estos niveles standard, pueden prepararse matrices de diseño apropiadas, D (N x k), de la forma:

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{21} & X_{31} & \dots & X_{k1} \\ X_{12} & X_{22} & X_{32} & \dots & X_{k2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ X_{1u} & X_{2u} & X_{3u} & \dots & X_{ku} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ X_{1N} & X_{2N} & X_{3N} & \dots & X_{kN} \end{pmatrix}$$

para cada tipo de función respuesta ϕ , de modo que el investigador pueda seleccionar una de ellas y elegir los factores de escala S_i y los valores medios de las variables controlables $\bar{\tau}_i$, de manera que pueda cubrir la región del espacio k-dimensional por la que se halla interesado.

Puede aceptarse que en esta región explorada, la función ϕ puede ser representada por una relación polinomial de grado d, de tal modo que la respuesta en el punto u-ésimo sea:

$$\begin{aligned} \eta_u = & \beta_0 X_{0u} + \beta_1 X_{1u} + \dots + \beta_k X_{ku} + \\ & \beta_{11} X_{1u}^2 + \dots + \beta_{kk} X_{ku}^2 + \\ & \beta_{12} X_{1u} X_{2u} + \dots + \beta_{k-1,k} X_{k-1,u} X_{k,u} + \dots \\ & \beta_{111} X_{1u}^3 + \dots \text{etc.} \end{aligned} \quad [24]$$

Para esta relación polinomial, será posible obtener los valores estimados por mínimos cuadrados, b_0, b_1, b_2 , etc. de los coeficientes, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ etc. ajustando la ecuación [24] a los N valores observados, $y_1, y_2, \dots y_n$, de la función n .

Un diseño que incluya k variables o factores y permita determinar todas las constantes hasta el orden d , se denomina k -dimensional de orden d . Como en un polinomio de k variables y orden d existen $\binom{k+d}{d}$ coeficientes, tal diseño debe contener un número N de experimentos igual o mayor a $\binom{k+d}{d}$, es decir:

$$N \geq \binom{k+d}{d}.$$

Las condiciones para un diseño experimental de interés práctico pueden resumirse de la forma siguiente:

- El diseño debe permitir una aproximación polinomial de grado d que se pueda estimar con suficiente exactitud dentro de la región de estudio.
- Debe permitir la realización de pruebas de significación sobre el polinomio.
- No debe contener un número excesivo de puntos experimentales.
- Debe poder subdividirse en bloques.
- Debe contener un núcleo sobre el cual pueda construirse un diseño de orden $d+1$, si el polinomio de orden d resulta inadecuado.

Aunque todas son importantes, algunas pueden ser vulneradas sin pérdida de importancia para el diseño.

Con referencia a la optimación, el orden del diseño queda restringido a los órdenes 1 y 2.

El problema de elegir el mejor diseño para determinar el polinomio de orden d , puede interpretarse desde dos puntos de vista. Uno de ellos es tal que implica que los coeficientes β se determinen separadamente con la mínima varianza, lo cual se satisface eligiendo la matriz de diseño D , de modo que la matriz $X'X$ sea diagonal (62,63,64,65,66) siendo X la matriz de las variables independientes y X' su transpuesta. Cuando esta condición se cumple, el diseño se dice ortogonal. No obstante, la ortogonalidad sólo es cierta en una orientación particular, puesto que si el diseño sufre una rotación según un ángulo θ , deja en la mayoría de los casos de ser ortogonal. La imposición de una orientación particular respecto a los ejes de las variables no es generalmente concordante con la orientación de los ejes de una superficie de segundo orden por lo que la ortogonalidad conduce a una pérdida de eficacia del diseño. De esta forma aparece el concepto de diseño rotatorio, esto es, diseño cuya información se estima con varianza constante en todos los puntos equidistantes del origen del diseño, de tal modo que los contornos de varianza en el espacio son circunferencias, esferas o hiperesferas centradas en el origen del diseño (64).

Dentro del método de optimación "Box Wilson" es normal la utilización de los diseños denominados 2^k factorial, es decir, aquellos que disponen solamente de dos niveles para las variables y por tanto requieren la realización de 2^k experimentos para la determinación de la superficie de respuesta. Estos diseños pueden ser tanto ortogonales como rotatorios y permiten el ajuste de los puntos experimentales a un polinomio de orden uno. Así por ejemplo, en nuestro caso en donde $k = 3$, el diseño será 2^3 factorial y la matriz de diseño toma la forma:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

en la que cada fila representa las coordenadas de los vértices de un cubo centrado en el origen de coordenadas, en un espacio tridimensional.

Si el ajuste al polinomio de orden uno no fuera satisfactorio, es conveniente utilizar un nuevo diseño denominado 2^k factorial compuesto, que consiste básicamente en un diseño 2^k factorial al que se le adicionan puntos situados simétricamente, bien alrededor del punto central del diseño o bien en torno a uno de sus vértices. En el primer caso, tenemos un diseño 2^k factorial central compuesto y en el segundo un diseño 2^k factorial no central compuesto, cuyas matrices respectivas de diseño para el caso de $k = 3$, resultan ser:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ \alpha & 0 & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \\ 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Matriz de diseño central
compuesto

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ \alpha & 1 & 1 \\ 1 & \alpha & 1 \\ 1 & 1 & \alpha \end{pmatrix}$$

Matriz de diseño no central
compuesto.

2) Ajuste de una superficie de respuesta a la subregión estudiada

En un diseño ortogonal de orden uno, los datos experimentales se ajustan a una ecuación de la forma:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k \quad [25]$$

en la que los coeficientes b_0, b_1, \dots, b_k , se determinan por el método de los mínimos cuadrados, el cual nos lleva a la resolución del sistema de k ecuaciones lineales:

$$b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + \dots + b_k C_{1k} = C_{y1}$$

$$b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + \dots + b_k C_{2k} = C_{y2} \quad [26]$$

.....

$$b_1 C_{1k} + b_2 C_{2k} + \dots + b_k C_{kk} = C_{yk}$$

en donde:

$$C_{ii} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i)^2 \quad [27]$$

$$C_{ij} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i) (X_{ju} - \bar{X}_j) \quad [28]$$

$$C_{yu} = \sum_{u=1}^N (X_{iu} - \bar{X}_i) (y_u - \bar{y}) \quad [29]$$

En el caso que nos ocupa, $k = 3$, por lo que el sistema de ecuaciones [26] se simplifica al siguiente:

$$b_1 C_{11} + b_2 C_{12} + b_3 C_{13} = C_{y1}$$

$$b_1 C_{12} + b_2 C_{22} + b_3 C_{23} = C_{y2} \quad [30]$$

$$b_1 C_{13} + b_2 C_{23} + b_3 C_{33} = C_{y3}$$

De entre los diversos métodos que permiten la resolución del sistema anterior, utilizaremos el denominado de la matriz inversa, que facilita al mismo tiempo, la determinación de los errores típicos. Siguiendo dicho método, el sistema de ecuaciones [30], queda sustituido por tres sistemas de ecuaciones de la forma siguiente:

$$p C_{11} + q C_{12} + r C_{13} = 1, 0, 0$$

$$p C_{12} + q C_{22} + r C_{23} = 0, 1, 0 \quad [31]$$

$$p C_{13} + q C_{23} + r C_{33} = 0, 0, 1$$

en donde cada nuevo sistema corresponde a una columna determinada de cifras del segundo miembro.

Llamando p_1 , q_1 y r_1 a las soluciones del primer sistema, que simbolizamos por:

$$p_1 = C^{11}$$

$$q_1 = C^{21} \quad [32]$$

$$r_1 = C^{31}$$

y análogamente para el segundo y tercer sistema, tendríamos respectivamente:

$$p_2 = c^{12}$$

$$q_2 = c^{22} \quad [33]$$

$$r_2 = c^{32}$$

$$p_3 = c^{13}$$

$$q_3 = c^{23} \quad [34]$$

$$r_3 = c^{33}$$

Dichas soluciones se disponen en la forma matricial siguiente:

$$\begin{pmatrix} c^{11} & c^{12} & c^{13} \\ c^{21} & c^{22} & c^{23} \\ c^{31} & c^{32} & c^{33} \end{pmatrix}$$

constituyendo en su conjunto la matriz inversa del sistema de ecuaciones original [30]. Los elementos c_{ij} del sistema original son los homólogos correspondientes a los c^{ij} de la matriz inversa. Por consiguiente las soluciones del sistema de ecuaciones original [30] vienen dadas por las expresiones siguientes:

$$b_1 = c^{11}c_{y1} + c^{12}c_{y2} + c^{13}c_{y3}$$

$$b_2 = c^{21}c_{y1} + c^{22}c_{y2} + c^{23}c_{y3} \quad [35]$$

$$b_3 = c^{31}c_{y1} + c^{32}c_{y2} + c^{33}c_{y3}$$

Una vez determinados estos coeficientes, la ecuación de la superficie de respuesta será la siguiente:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \quad [36]$$

El coeficiente b_0 , aun no determinado, se obtiene a partir de la ecuación [36] promediada:

$$\bar{y} = b_0 + b_1 \bar{X}_1 + b_2 \bar{X}_2 + b_3 \bar{X}_3 \quad [37]$$

de donde:

$$b_0 = \bar{y} - (b_1 \bar{X}_1 + b_2 \bar{X}_2 + b_3 \bar{X}_3) \quad [38]$$

Obtenida la superficie de respuesta correspondiente al modelo propuesto (polinomio de primer grado), se hace necesario el estudio de la significación de dicho modelo. Si este estudio resultase negativo, el polinomio de grado uno elegido no sería significativo a un nivel de probabilidad dado, siendo necesario entonces la utilización de un diseño factorial compuesto.

Para realizar este estudio, se hace uso del análisis de la varianza (33), que consiste en separar y estimar las causas de variación de uno ó varios resultados estimados.

Para diseños ortogonales de orden uno, el análisis de la varianza queda resumido según las relaciones dadas en la Tabla IX.2.

Si el polinomio elegido para representar la superficie de respuesta es significativo, la media cuadrática residual ha de ser una estimación de la media cuadrática del error. Para comprobarlo se realiza un dócima de significación (33). Generalmente se emplea la denominada dócima F, ya que se trata de comparar dos varianzas.

Si denominamos por σ^2 a la varianza, o media cuadrática, en la práctica se pueden presentar dos casos:

- La varianza del error se conoce a causa de un alto número de experimentos realizados con anterioridad, en cuyo caso se realiza la d \acute{o} cima F entre la media cuadrática residual con $N - (p + 1)$ grados de libertad y la varianza con infinitos grados libertad. Solamente si la varianza residual es menor significativamente a un nivel dado de probabilidad que la varianza del error, puede aceptarse como válida que la varianza residual es una estimación correcta de la varianza del error y por tanto las desviaciones del modelo propuesto respecto a la verdadera superficie de respuesta sólo son debidas a errores experimentales. En caso contrario el modelo no se ajusta a la verdadera superficie de respuesta.

- La varianza del error se desconoce y se estima en el propio diseño.

La estimación interna en el diseño se realiza por replicación de puntos del mismo, en condiciones tales que no impliquen la pérdida de la ortogonalidad. En general se efectúan n_1 replicaciones de m puntos, y se tendrá que la suma de cuadrados del error, viene dada por la expresión: $E = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^{n_1} (y_{jl} - \bar{y}_l)^2$, que se evalúa con $m(n_1 - 1)$ grados de libertad.

Esta suma de cuadrados debida al error debe desglosarse de la suma de cuadrados residual, obteniéndose así una nueva suma de cuadrados denominada de desajuste: $D = R - E$, que permite evaluar la media cuadrática del desajuste con $N - (p + 1) - m(n_1 - 1)$ grados de libertad (Tabla IX.2).

En estas circunstancias se formula la hipótesis de que la media cuadrática del desajuste sea una estimación correcta de la varianza del error. Esta hipótesis se comprueba mediante la d \acute{o} cima F, entre ambas medias cuadráticas.

En ambos casos, si se comprueba que el modelo polinomial

TABLA IX.2

Análisis de varianza. Diseños ortogonales de orden uno.

Causa de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática o varianza
Total	C_{yy}	$N-1$	- - - -
Debida a b_i $i=1, \dots, p$	$C_{yi} b_i$	p , totales	suma de cuadrados correspondientes
Debida a la regresión	$b_1 C_{y1} + b_2 C_{y2} + \dots + b_p C_{yp}$	p	- - - -
Respecto a la regresión: Residual	$R = C_{yy} - b_1 C_{y1} - b_2 C_{y2} - \dots - b_p C_{yp}$	$N - (p+1)$	$\frac{R}{N - (p+1)}$
Error	$E = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^{n_l} (y_{jl} - \bar{y}_l)^2$	$m(n_l - 1)$	$\frac{E}{m(n_l - 1)}$
Desajuste	$D = R - E$	$N - (p+1) - m(n_l - 1)$	$\frac{D}{N - (p+1) - m(n_l - 1)}$

de primer grado es correcto, deben realizarse pruebas para determinar la significación de los coeficientes estimados. Esto puede resolverse a su vez de dos formas:

- Mediante la d^ocima F sobre la hipótesis de que las medias cuadráticas de los coeficientes, sean únicamente estimaciones de la varianza del error. Si las medias cuadráticas de los coeficientes son mayores significativamente a un nivel de probabilidad dado, que la del error, la hipótesis es falsa y los coeficientes no son manifestaciones de error.

- Mediante el cálculo de los errores típicos de los coeficientes de regresión estimados, y a partir de ellos calculando los límites dentro de los cuales se encuentran los coeficientes verdaderos, es decir, los límites de confianza.

Mediante las d^ocimas F realizadas, se dispone de información suficiente para tomar decisiones correctas. En efecto, se la ecuación es globalmente no significativa, el modelo polinómico de primer orden no es adecuado y por tanto debe procederse a ensayar un modelo de orden dos. Si la ecuación es globalmente significativa pero algún coeficiente no lo es, puede ser debido a algunas de las siguientes causas:

- El nivel medio escogido para la variable está cercano a un máximo condicional.

- El factor de escala adoptado para la variable es desproporcionalmente pequeño.

- El sistema es independiente del nivel de la variable.

entonces se volverá a tomar un nuevo factor de escala y si alguno de los coeficientes vuelve a no ser significativo el sistema será independiente del nivel de la variable, siguiéndose normalmente el camino hacia el óptimo. Por último, si la ecuación y los coeficientes no son significativos deberán usarse diseños ortogonales y rotativos de orden dos.

3) Desplazamiento de las condiciones operativas en dirección al óptimo

Aceptando que dentro de una región estudiada, las derivadas de la función respuesta son continuas, se pretende pasar del punto inicial 0 en el espacio k-dimensional, al punto P, distante de 0 una magnitud r, punto en el cual la ganancia de respuestas es máxima.

Sea $\phi(0)$ la respuesta en 0 y $\phi(P) = \phi(X_1, \dots, X_k)$, la respuesta en P (32). Puesto que OP es igual a r, se tiene la ecuación:

$$r^2 = \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [39]$$

que corresponde a la ecuación de una hiperesfera en el espacio k-dimensional, siendo P un punto de la misma.

Puesto que se requiere que $\phi(P) - \phi(0)$ sea máxima, cumpliéndose la condición anterior, se construye la función:

$$\psi = \phi(P) - \phi(0) - \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^k X_i^2 \quad [40]$$

usando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange para la localización de máximos condicionados. El máximo requiere que todas las derivadas parciales, $\partial\psi/\partial X_i$ sean cero y por tanto se halla en el punto para el que se satisfacen las k ecuaciones:

$$\mu X_i = \phi_i(P) \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, k \quad [41]$$

en donde la notación $\phi_i(P)$ significa la derivada parcial de ϕ respecto a la variable X_i en el punto P.

A partir de las ecuaciones [39] y [40], se obtiene:

$$\mu = \pm \frac{\left[\sum_{i=1}^k \left[\phi_i(P) \right]^2 \right]^{1/2}}{r} \quad [42]$$

Estas ecuaciones establecen que el punto P situado a una distancia r de O, tendrá un aumento máximo de respuesta y por consiguiente, según la ecuación [41], sus coordenadas son proporcionales a las primeras derivadas en P siempre que al menos una de ellas sea distinta de cero.

De esta forma, el sistema de ecuaciones representado por las ecuaciones [41], determina la línea de mayor pendiente que pasa por el punto O. El punto P es entonces la intersección de esta línea con la hiperesfera de radio r según la longitud de avance deseada, tal como se representa en la figura IX.16.

En nuestro caso en que $k = 3$ y la superficie de respuesta viene expresada por la ecuación [36], las ecuaciones paramétricas de la línea de máxima pendiente serán :

$$\mu X_1 = b_1$$

$$\mu X_2 = b_2 \quad [43]$$

$$\mu X_3 = b_3$$

y puesto que r, radio del diseño es $\sqrt{k} = \sqrt{3}$, si se desea pasar desde el origen a un punto situado a una distancia del origen $p\sqrt{k}$ (siendo $p > 1$) el valor de μ será según la ecuación [42] :

$$\mu = \pm \frac{\left[b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 \right]^{1/2}}{r \sqrt{3}} \quad [44]$$

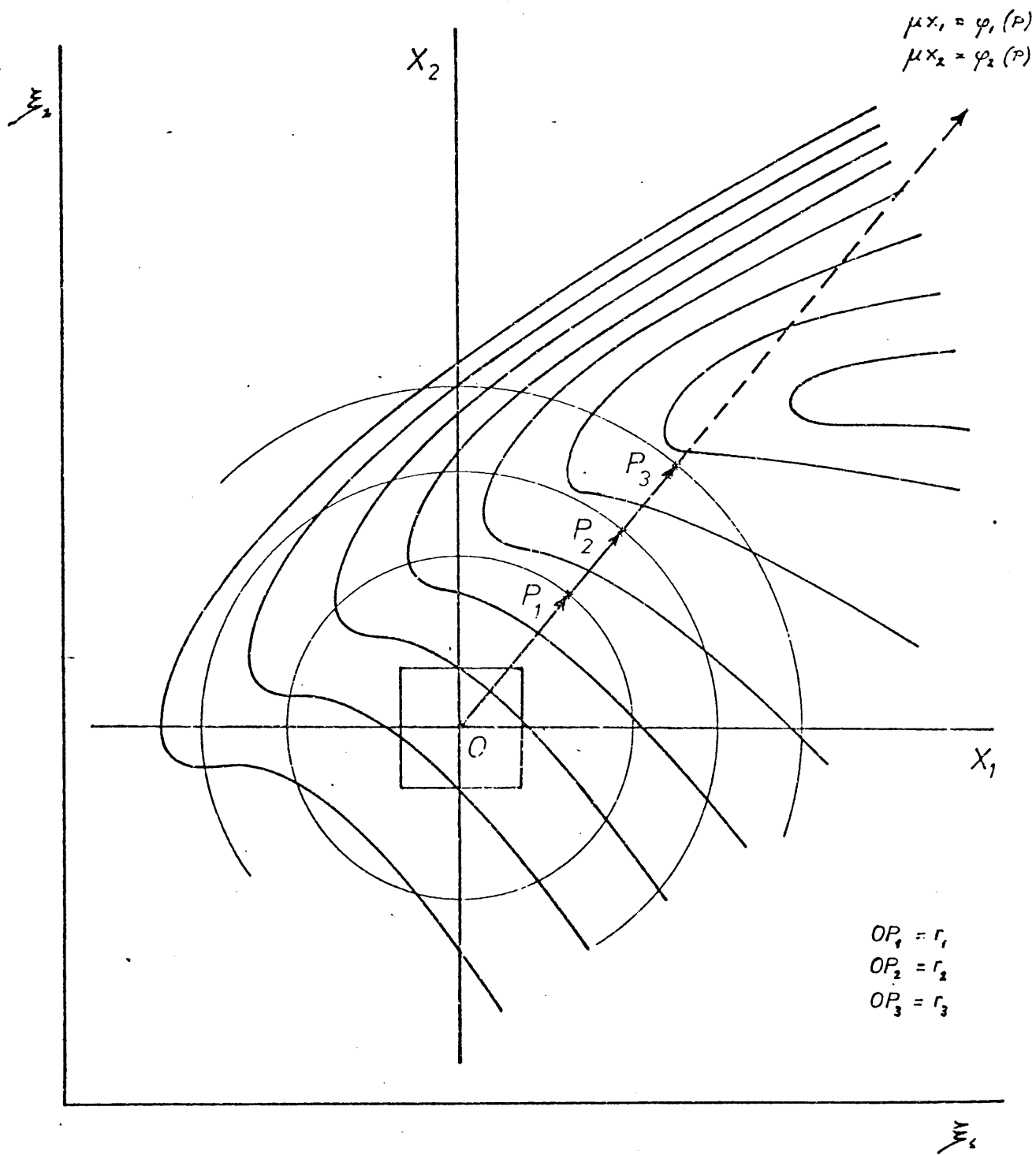


Figura IX.16. - *Método de Box-Wilson*
Desplazamiento hacia el óptimo

Las ecuaciones [43] y [44] permiten hallar las coordenadas del punto P. El signo de μ determina el sentido del vector \overrightarrow{OP} y las ecuaciones [43] fijan su dirección.

Aumentando p sucesivamente se fijan nuevos valores de μ y se hallan las coordenadas de puntos más lejanos con respuestas progresivamente mejores.

Dado que la ecuación polinomial ajustada es válida solamente en un entorno próximo a 0, la aplicación del método supone el realizar extrapolaciones sucesivas de tal modo que a una distancia $p_j \sqrt{k}$, la ecuación [43] deja de ser válida, según la figura IX.17. En este momento es preciso realizar un nuevo diseño experimental alrededor del punto de mejor respuesta.

4) Diseño experimental en la subregión aceptada como óptima

La aplicación sucesiva del método, según los apartados anteriores, conduce a una región denominada "cuasi-estacionaria" en la cual las respuestas son todas ellas muy similares y al no existir dirección de máxima pendiente, el estudio experimental no puede proseguirse.

IX.3.6.- Dócima F de significación

Es corriente en el análisis estadístico, efectuar d_ócimas de significación, que sirven de ayuda en la interpretación de los datos experimentales.

En términos generales, la hipótesis nula significa que un parámetro no difiere de un valor particular determinado (contraste de la verdad de una hipótesis). El procedimiento a seguir en una dócima de significación consiste en calcular la probabilidad de hallar una desviación tan grande como la obsej

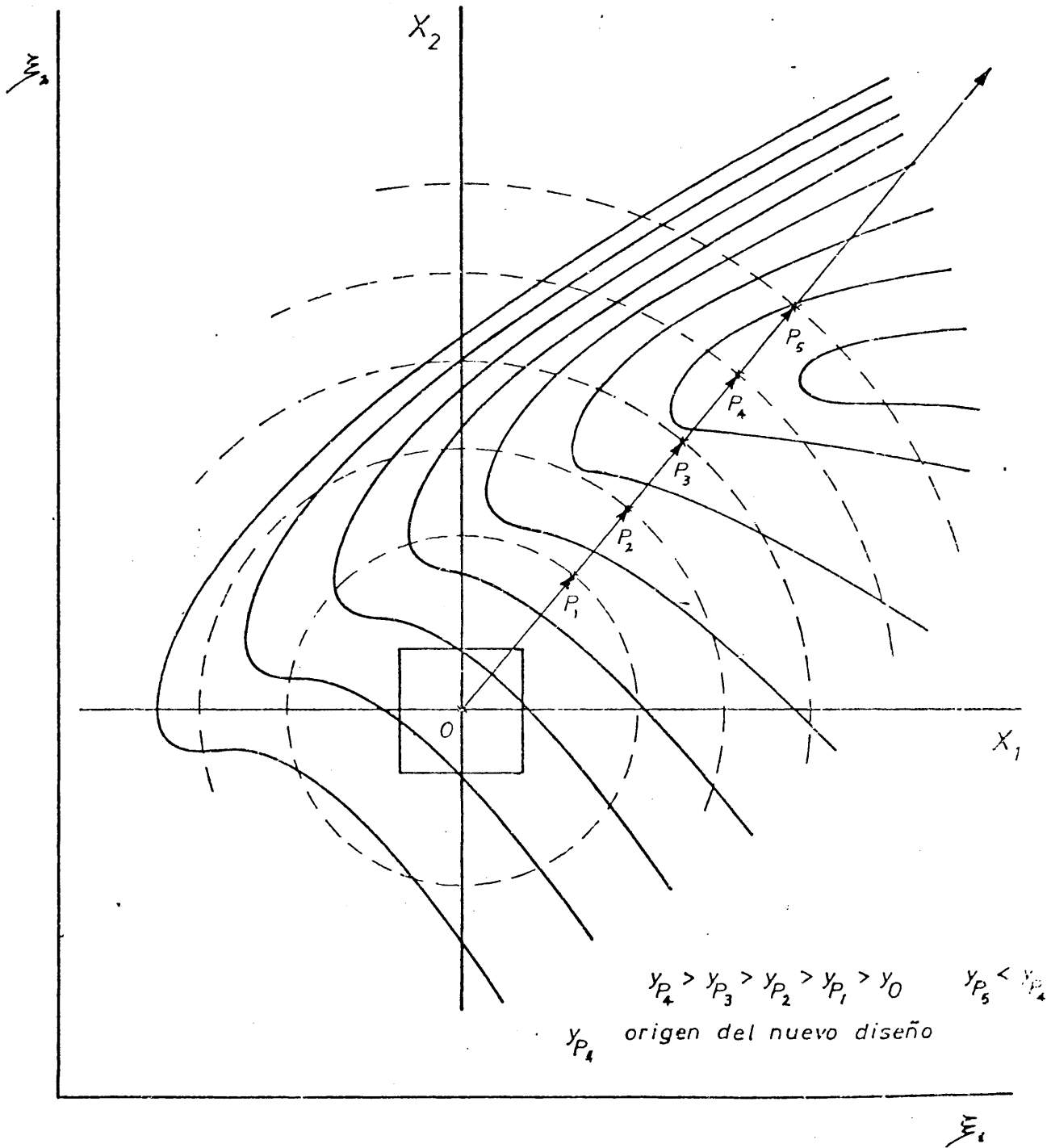


Figura IX.17. - Método de Box-Wilson
 Ineficacia de la recta de
 ascenso

vada en el supuesto de que la hipótesis nula sea cierta (33). Si esta probabilidad es suficientemente pequeña, se debe rechazar la hipótesis nula.

La d^ocima F se emplea para comparar dos varianzas. Supóngase que se desean comparar los valores de dos varianzas σ_1^2 y σ_2^2 a partir de las estimaciones s_1^2 y s_2^2 , basadas en ϕ_1 y ϕ_2 grados de libertad. Si la alternativa a la hipótesis nula es $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$, calculamos el cociente: $F = s_1^2/s_2^2$ y buscamos en la Tabla de distribución F (Tabla D pag. 391, Davies) los valores críticos de F tabulados, con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_D = \phi_2$, esto representa una d^ocima unilateral. En cambio, si la alternativa a la hipótesis nula es simplemente que $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$, la d^ocima es bilateral, y entonces calculamos la razón de la mayor estimación a la menor, doblándose las probabilidades de la Tabla F de distribución, para obtener los valores críticos de este cociente.

Para determinar si una varianza es diferente o mayor que un valor supuesto σ^2 , se calcula el cociente s^2/σ^2 siendo s^2 una estimación basada en ϕ grados de libertad; se acude a la Tabla de distribución de F con $\phi_N = \phi_1$ y $\phi_D = X$, (siendo X cualquier cantidad variable), doblando las probabilidades correspondientes en el caso de d^ocima bilateral.

IX.3.7.- Errores típicos de los coeficientes de regresión

La desviación típica mide la magnitud de la diferencia que puede existir entre una observación única y su valor verdadero. La media de un número de observaciones es, por lo general un estimador más fiable del valor verdadero que una sola observación, lo que supone que la desviación típica de la media sea menor que la de las observaciones individuales. Si tomamos cierto número de muestras, cada una de las cuales contiene N observaciones, las medias se distribuirán alrededor de la media verdadera con cierta desviación típica que es menor que la de los datos originales.

La desviación típica de la media (o de cualquier otro estadístico) se designa generalmente por error típico.

Los errores típicos de los coeficientes de regresión se obtienen a partir de la matriz inversa del sistema de ecuaciones [35], que se puede representar por:

$$\begin{vmatrix} c^{11} & c^{12} & \dots & c^{1k} \\ c^{12} & c^{22} & \dots & c^{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c^{1k} & c^{2k} & \dots & c^{kk} \end{vmatrix}$$

matriz simétrica, por serlo también la matriz original por lo que se cumplirá: $c^{12} = c^{21}$, $c^{13} = c^{31}$, ... etc.

Si representamos por s^2 la estimación de la varianza del error, según Davies (33) los errores típicos pueden expresarse por la ecuación:

$$E.T. (b_i) = s \sqrt{c^{ii}} \quad [45]$$

y en el caso de que se cumpla la condición de ortogonalidad se tendrá:

$$c^{ii} = \frac{1}{c_{ii}} \quad [46]$$

por lo que la ecuación [45] se transforma en:

$$E.T. (b_i) = s \sqrt{\frac{1}{c_{ii}}} \quad [47]$$

Puesto que además de ser ortogonales los diseños utilizados gozan de la propiedad de que $\bar{X}_i = 0$:

$$E.T. (b_i) = \frac{s}{\sqrt{\frac{N}{\sum_{u=1}^N X_{iu}^2}}} \quad i = 1, \dots, k \quad [48]$$

los límites de confianza de los coeficientes serán:

$$b_i \pm t_\alpha \frac{s}{\sqrt{\frac{N}{\sum_{u=1}^N X_{iu}^2}}} \quad i = 1, \dots, k \quad [49]$$

en donde t_α es el valor de la t de Student tabulada (33) para el nivel de probabilidad adecuado y para los grados de libertad de la estimación de s^2 .

IX.4.- Generalización para una relación n entre las concentraciones de olefina e hidropéroxido

Consideramos por separado los dos términos de la ecuación (VI.11) para encontrar las expresiones respectivas en que se transforman cuando se cumplen las dos condiciones: $C_1 = nC_2 = C_0$, y $S_1 = S_2 = S$.

$$\begin{aligned} & - \frac{S_1 K_2 + S_2 K_3}{2K_2 K_3 \text{ Mo}} \cdot \ln \frac{X_2 - (S_1 C_1 + S_2 C_2)X + S_1 S_2 C_1 C_2}{S_1 S_2 C_1 C_2} = \\ & = - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2 K_3 \text{ Mo}} \cdot \ln \frac{X^2 - \frac{n+1}{n} SC_0 X + \frac{S^2 C_0^2}{n}}{\frac{S^2 C_0^2}{n}} = \\ & = - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2 K_3 \text{ Mo}} \cdot \ln \frac{(SC_0 - X)^2 - \frac{n-1}{n} S^2 C_0^2 - SC_0 X \frac{1-n}{n}}{\frac{S^2 C_0^2}{n}} \end{aligned}$$

$$= - \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{(SC_0 - X) \left(\frac{1}{n} SC_0 - X \right)}{\frac{S^2 C_0^2}{n}} \quad [50]$$

Para el primer término,

$$\frac{1}{S_1 C_1 - S_2 C_2} \cdot \frac{K_2 S_1^2 C_1 + K_2 S_2^2 C_2 - (K_2 C_2 + K_3 C_1) S_1 S_2 - 2K'_2 S_1 S_2}{2K_2 K_3 [Mo]} \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{S_1 C_1 (X - S_2 C_2)}{S_2 C_2 (X - S_1 C_1)} = \frac{1}{SC_0 - S \frac{C_0}{n}} \cdot \frac{K_2 S^2 C_0 + K_3 S^2 \frac{C_0}{n} -}{2K_2 K_3 [Mo]} \cdot$$

$$- \frac{(K_2 \frac{C_0}{n} + K_3 C_0) S^2 - 2K'_2 S^2}{2K_2 K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{SC_0 (X - \frac{SC_0}{n})}{S \frac{C_0}{n} (X - SC_0)} =$$

$$= \left(\frac{n}{n-1} \right) \cdot \frac{1}{SC_0} \cdot \frac{\left(\frac{n-1}{n} \right) S^2 C_0 (K_2 - K_3) - 2K'_2 S^2}{2K_2 K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{n (X - \frac{SC_0}{n})}{(X - SC_0)} =$$

$$= \frac{S (K_2 - K_3) - 2 \left(\frac{n}{n-1} \right) K'_2 \frac{S}{C_0}}{2K_2 K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{n (X - \frac{1}{n} SC_0)}{(X - SC_0)} \quad [51]$$

Por consiguiente, sustituyendo las expresiones [50] y [51] de los dos términos del segundo miembro de la ecuación (VI.11), se tiene:

$$t = \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K'_2 \frac{S}{C_0}}{2K_2K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{n(X - \frac{1}{n} SC_0)}{(X - SC_0)} -$$

$$- \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{(SC_0 - X)\left(\frac{1}{n} SC_0 - X\right)}{\frac{S^2 C_0^2}{n}} \dots$$

$$\dots t = \frac{S(K_2 - K_3) - 2\left(\frac{n}{n-1}\right)K'_2 \frac{S}{C_0}}{2K_2K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{n\left(\frac{X}{SC_0} - \frac{1}{n}\right)}{\left(\frac{X}{SC_0} - 1\right)} -$$

$$- \frac{S(K_2 + K_3)}{2K_2K_3 [Mo]} \cdot \ln \frac{\left(1 - \frac{X}{SC_0}\right) \left(\frac{1}{n} - \frac{X}{SC_0}\right)}{\frac{1}{n}} \quad [52]$$

IX.5.- Análisis de regresión no lineal

El programa de cálculo utilizado para la determinación de los parámetros B (1) y B (2) de la función modelo propuesta, está fundamentado en el programa de D.V. Marguardt (68) de estimación de parámetros por el método de mínimos cuadrados no lineales, con el siguiente fundamento.

Dada una función modelo:

$$\hat{Y}_i = f(X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im}; b_1, b_2, \dots, b_k)$$

para predecir los valores \hat{Y}_i que toma una variable dependiente Y , en función de los correspondientes a m variables independientes X_{ij} ($j = 1, \dots, m$) y k parámetros b_k , entre los cuales no existe relación alguna, y dadas n observaciones (valores experimentales),

$$(Y_i, X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{im}) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

el programa de cálculo determina los valores de los b_k parámetros, de forma que para estos valores de b_k se verifique, sea mínima la función ϕ definida como sigue:

$$\phi = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Dado el conjunto de datos y leídos los mismos por la computadora, para que ésta opere, el programa dispone de tres subrutinas denominadas FCODE, PCODE y SUBZ, con las misiones siguientes:

- FCODE permite la evaluación de la función \hat{Y}_i para cada combinación específica de X_{im} , b_k .

- PCODE evalúa las derivadas parciales $\partial \hat{Y}_i / \partial b_k$.

- SUBZ calcula las constantes necesarias para introducir las subrutinas anteriores, inmediatamente hayan sido leídos el conjunto de datos.

Para su proceso operativo el programa dispone de distintos criterios de convergencia.

Una vez elaborados los resultados, éstos se presentan acompañados de los valores correspondientes que toman las funciones ϕ y ϕ_{crit} . La función ϕ_{crit} considera el valor mínimo de ϕ y la distribución estadística de Student, debiéndose cumplir la condición $\phi < \phi_{crit}$ para que la función propuesta pueda ser considerada como modelo.

X.-BIBLIOGRAFIA

- (1) Du Pont Booklet A-313 , "Epoxidation and Hydroxilation with Hydrogen Peroxide".
- (2) Morris, J.J., Modern Plastics , 31, N° 2, 116 (1953)
- (3) Greenspan, F.R. y Gall, R.J., Ind. Eng. Chem., 45, 2722, (1953).
- (4) Terry, D.E. y Wheeler, P.H., U.S. Patent 2,458,484 , 9 (1949) ;
2,559,177 (1951).
- (5) Du Pont Bull. NC-58-1 , "Nitrocellulose Lacquers with Chemical and Solvent Resistance of the Low-Bake-Alkyds".
- (6) Du Pont Bull. NC-58-1-A , "Epoxy-Modified Nitrocellulose Lacquers".
- (7) Eihansen, J. y Wilde, E.C., Mod. Plastics 42, 120 (1964).
- (8) Swern, D., Paint Varnish Production, 46, 35 (1956).
- (9) U.S. Patent 2,655,514 (oct. 13, 1953), M. Kleiman (para Velsicol).
- (10) U.S. Patent 2,751,381 (jun., 19, 1956), G. Slomp, Jr. (para ⁿUpjohn).
- (11) U.S. Patent 2,866,826 (dic., 30, 1958), H.E. McLanghlin, J.H. Stump Jr., y M.C. Cleere (para Hyden Newport).
- (12) Swern, D., Chem. Revs., 45, 1, (1949).
- (13) Prieleschajew, N., Ber., 42, 4811 (1909).
- (14) Findley, J.W.; Swern, D. y Scanlan, J.T., J. Am. Chem. Soc., 67, 412, (1945).
- (15) U.S. Patent 2,485,160 (oct., 18, 1949), W.D. Niederhauser y J.E. Koroly (para Rohm and Haus).
- (16) Van Cleve, R. y Mullins, D.H., Ind. Eng. Chem. 50, 873 (1958).
- (17) Weitz, E. y Schefflar, A., Ber., 54, 2327 (1921).

- (18) Itakura, J., Bull. Chem. Soc. J., 42, 1604 (1969).
- (19) U.S. Patent 2,813,878 (nov., 19, 1957), A.W. Wahlroos (para Archer-Daniels-Midland).
- (20) U.S. Patent 2,881,253 (jul., 30, 1957), F.P. Greenspan y R.J. Gall (para Food Machinery).
- (21) Can. Patent 531,112 (oct., 2, 1956), A.A. D'Addieco (para Du Pont).
- (22) Chadwick, A.F., Barlow, D.O., D'Addieco, A.A. y Wallad, J.G., J. Am. Oil Chemists' Soc., 35, 355 (1958).
- (23) Oxidación en Fase Líquida de Hidrocarburos aril-alifáticos. Tesis Doctoral por P.J. Martínez. Universidad Madrid (1971).
- (24) Walling, C. y Buckler, S.A., J. Am. Chem. Soc., 77, 6032 (1955).
- (25) Hoch, H.; Kropf, H.F., Chem. Ber. 92, 2716 (1959).
- (26) Hoch, H.; Kropf, H. y Ernst, F., Angew. Chem. 71, 541 (1959).
- (27) Yang, N. y Finnegan, R., J. Am. Chem. Soc., 80, 5845 (1958).
- (28) Anónimo. Hydrocarbon Processing Vol., 46, nº 4, pag. 141, Abril, (1967).
- (29) Hassall, C., Organic Reactions, Vol. 9, cap. 3, J. Wiley N.Y. (1957).
- (30) Lawesson, S. y Yang, N., J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 (1959).
- (31) Rus, E., "Epoxidación de olefinas"; tesis doctoral, Universidad Complutense, Madrid, 1973.
- (32) Box, G.E.P. y Wilson, K.B., J. Roy. Statist. Soc. Series B., 13, 1-45, (1951).
- (33) Davies, O.L., "Metodos Estadísticos", Aguilar Ed. (1966).
- (34) Indictor, N. y Brill, W.F., J. Org. Chem., 30, 2074 (1965).
- (35) Sheng, M.N. y Zajacek, J.G., Oxidation of Organic compounds. Vol. I, II y III. Advances in Chemistry Series, nº 76, pag. 418.

Am.Chem.Soc.Washington D.C.(1968).

(36)Moeller,T.,Química Inorgánica.Ed.Reverté S.A. (1961) ,pag.
795.

(37)Stenmark,G.A.,Anual. Chem.,29,1367 (1957).

(38)Samoilox,S.M.,et al.,Izvest,Akad Nayk. SSSR,Otdel.Khim.
Nauk.,201 (1962).

(39)Durbetaki,A.J.,Anal.Chem.,29,1666 (1957).

(40)Hilton,F.,Trans.Inst.Rubber Ind.,17,319 (1942).

(41)Sully,B.D.,Analyst,85,895 (1960).

(42)Gudzinowicz,B.J.,Anal.Chem.,32,1520 (1960).

(43)Eastham,A.M. y Latremonille,G.A.,Can.J.Res.,28,264 (1950).

(44)Pokrovskii,V.A. y Alishina,G.P.,Chem.Abs.,49,14577h (1955).

(45)Urbanski,J. y Kaink,G.,Microchim Acta,60 (1965).

(46)Durbetaki,A.J.,Anal.Chem.,28,2000 (1956).

(47)Friedman,M. y Savage,L.J., "Selected Techniques of Statistical
Analysis",Ed.McGraw-Hill,New York (1947).

(48)Spendley,W.;Hext,G.R. y Himsworth,F.R.,Technometrics,4,nº4,
441-61 (1962).

(49)Nelder,J.A. y Nead,R.,Computer J.,3,nº4,308 (1965).

(50)Box,M.J.,Computer J.,8,nº1,42 (1965).

(51)Lowe,C.W.,Trans.Instn.Chem.Engrs.,42,T334-T344 (1964).

(52)Yates,F., "Design and Analysis of Factorial Experiments".Im-
perial Bureau of Soil Science,Londres (1937).

(53)Fisher,R.A., "The Design of Experiments".Oliver and Boyd,Edim-
burgo,8a.ed. (1966).

(54)Stevens,W.L.,Biometrika,35,346 (1948).

(55)Davies,O.L., "The Design and Analysis of Industrial Experiments"
Oliver and Boyd,Londres,2a.ed. (1963).

(56)Beveridge,G.S.G. y Schechter,R.S., "Optimization:Theory and Prac-
tice",McGraw-Hill Co.,N.Y. (1970).

- (57)Shahbendarian,A.P.,Chem.Prog.Eng.,45,647 (1964).
- (58)Van Krevelen,D.W. y Hoftyzer,P.J.,trans.Inst.Chem.Eng.,40,
337 (1962).
- (59)Horn,F.J.M.,Z.Elektrochem.,65,209 (1961).
- (60)Dengigh,K.G.,Chem.Eng.Sci.,8,125,(1958).
- (61)Margenau,H. y Murphy,G.M.,"The Mathematics of Physics and
Chemistry",2^a ed.,Vol.1,Van Nostrand Co.Inc.,Princeton,N.Y.
(1961).
- (62)Hotelling,H.,Ann.Math.Statist.,15,297-306 (1944).
- (63)Plackett,R.L. y Burman,J.P.,Biometrika,33,305-325 (1946).
- (64)Box,G.E. y Hunter,J.S.,Ann.Math.Statist.,28,n°1,195-241 (1957).
- (65)Box,G.E.P.,Biometrika,39,49-57 (1952).
- (66)Tocher,K.D.,Biometrika,39,109-117 (1952).
- (67)Margnart,D.N.,Engineering Department,E.I.,Du Pont de Nemours.